



Doctoral Thesis

Zur Kinetik analytischer Oxydationen mit Permanganat, Jod und Luftsauerstoff

Author(s):

Gloor, Kurt Adolf

Publication Date:

1949

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000147208> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Zur Kinetik analytischer Oxydationen mit Permanganat, Jod und Luftsauerstoff

Von der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

zur Erlangung

**DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

KURT A. GLOOR

von Zofingen

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

ZÜRICH 1949

Neographik G. m. b. H.

Gerechtigkeitsgasse 25/27

MEINEN LIEBEN ELTERN

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell

unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für seine reichen Anregungen und vielseitige Unterstützung zu bleibendem Dank verpflichtet.

I n h a l t

Einleitung

Theorie der Oxalsäureoxydation

Apparatives

I. Oxydationen mit Permanganat

Die Reaktion Permanganat-Oxalsäure

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Der Einfluss der Acidität

Die Anwendung verschiedener Mineralsäuren

Die Anwendung verschiedener Spülgase

Der Zusatz von Mn(II) in schwefelsaurer Lösung

Der Zusatz von Mn(II) in phosphorsaurer Lösung

Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure

Der Zusatz von Mn(II)salz

Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure-Oxalsäure

Die Reaktion Permanganat-Bernsteinsäure

Die Reaktion Permanganat-Äpfelsäure

Die Reaktion Permanganat-Weinsäure

Die Reaktion Permanganat-Citronensäure

II. Oxydationen mit Jod

Die Oxydation der unterphosphorigen Säure

Die Oxydation der phosphorigen Säure

Die Oxydation von Formaldehyd

Die Oxydation von Glucose

Die Oxydation von Fructose

III. Oxydationen mit Luftsauerstoff

Die Oxydation von Indigodisulfosäure

Die Oxydation von Methylenblau

Die Oxydation von Eisen(II)

Die Oxydation von Uran(IV)

Die Oxydation von Vanadin(II)

Die Oxydation von Zinn(II)

Zusammenfassung

E i n l e i t u n g .

In der Massanalyse lassen sich eine grosse Zahl von oxydimetrischen Bestimmungen durchführen, wobei Sauerstoff abgebende Anionen als Oxydationsmittel verwendet werden. Besonders zahlreich sind die Bestimmungen, welche sich mit Permanganat ausführen lassen. Hierbei erfolgt die Oxydation von Kationen sehr schnell und zeigt meist einen sehr genauen quantitativen Verlauf.

Weit weniger ist dies bei der langsam verlaufenden Oxydation von organischen Säuren mit Permanganat der Fall. Hier besteht nun für den Analytiker ein praktisches Interesse, die Oxydationsvorgänge nach ihrem zeitlichen Verlauf genauer zu untersuchen und sie zeitlich mit einer geeigneten Standardreaktion zu vergleichen. Dieser Frage ist in der Literatur bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden, während andererseits gewisse besonders wichtige Oxydationen mit Permanganat bereits eine sehr eingehende kinetische Untersuchung erfahren haben. Das ist insbesondere der Fall bei der langsam verlaufenden Oxydation der Oxalsäure.

Hierbei lassen sich zwei Hauptphasen im Oxydationsverlauf unterscheiden. Eine erste Stufe, bei welcher die Konzentration des sehr reaktionsfähigen Mangan-III-ions einen Anstieg erfährt und damit die rasch verlaufende Endphase vorbereitet, wie im theoretischen Teil noch eingehender behandelt werden soll. Es ist nun zu erwarten, dass auch bei der Oxydation von anderen Carbonsäuren mit Permanganat die erwähnten beiden Phasen im Reaktionsverlauf eine ähnliche Rolle spielen wie bei der Oxalsäure.

Ich habe es daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell unternommen, den zeitlichen Verlauf einer Anzahl solcher Oxydationen zu messen und mit dem Verlauf bei der Oxalsäure zu vergleichen.

Zur Verfolgung des zeitlichen Reaktionsverlaufes schien eine optische Messmethode besonders geeignet zu sein. Da anzunehmen ist, dass die Extinktion der Reduktionsstufen, welche das Mangan durchläuft, von der Natur der anwesenden

organischen Anionen nur wenig beeinflusst wird, sollten die erhaltenen Extinktionskurven auch zu einem Vergleich des Reaktionsverlaufes mit der Standardreaktion der Oxalsäure geeignet sein.

Mit Rücksicht auf die Verwendbarkeit der Resultate für die Praxis der Analyse, wurden jeweils die Reaktionsgemische so angesetzt, dass das vorgelegte Permanganat von der zu oxydierenden organischen Säure gerade aufgebraucht wurde, so dass der Endpunkt der Oxydation durch das Farbloswerden der Lösung angezeigt wurde. Es handelte sich also darum, die Extinktion im Verlauf der Oxydation kontinuierlich beobachten zu können, wozu eine geeignete Apparatur entwickelt werden musste.

Es hat sich gezeigt, dass zum formalen Vergleich von zwei Oxydationsvorgängen die Halbwertszeiten der Extinktion geeignet sind. Zum Vergleich der Schlussphasen der Oxydation hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Zeiten zu vergleichen, welche zur Verminderung der Extinktion auf den zehnten Teil des Anfangswertes benötigt werden, und ferner die Zeit, welche von diesem Punkte an bis zum Farbloswerden der Lösung verstreicht.

Im Folgenden sollen nun zunächst die in der Literatur vertretenen Anschauungen über die Reaktionskinetik der Oxalsäureoxydation durch Permanganat kurz besprochen werden.

THEORIE DER OXALSAEUREOXYDATION

Die Oxydation der Oxalsäure mit Permanganat verläuft nach folgender Bruttogleichung:



Die Kinetik dieser Oxydation ist zuerst von Harcourt und Esson ¹⁾ untersucht worden. Die Autoren nahmen an, dass sich während der Reaktion Mangan-II-salz bildet, das vom unveränderten Permanganat rasch zu Mangan-IV-salz oxydiert wird. Die Reaktion von Mangandioxyd und Oxalsäure soll hierbei langsamer verlaufen als die Nachlieferung von Mangan-IV-salz aus Mn(II) und Mn(VII).

Die Autoren formulieren die folgenden Reaktionsstufen der Oxydation:

- a) $2 \text{Mn}(\text{OH})_7 + 5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \text{----} 2 \text{Mn}(\text{OH})_2 + 10 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} \quad (2)$
sehr langsam
- b) $3 \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{Mn}(\text{OH})_7 \text{----} 5 \text{Mn}(\text{OH})_4 \quad (3)$
sehr rasch
- c) $\text{Mn}(\text{OH})_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \text{----} \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad (4)$
rasch, aber langsamer als b)

Bei Anwesenheit von Mineralsäure wurde die Oxydation später von Ehrenfeld ²⁾ untersucht. Er stellte fest, dass wenn eine Oxalsäure bei 50-60° tropfenweise mit Permanganatlösung versetzt wird, die rosenrote Färbung am Anfang rasch verschwindet. Gegen Ende der Reaktion zeigt sich eine rotgelbe Färbung eines Manganisalzes, das schliesslich als opalisierende Trübung ausfällt.

Ehrenfeld nahm an, dass der Verbrauch des Permanganats bei der Oxydation der Oxalsäure gemäss einer Reaktion erster Ordnung verläuft. Er konnte bei seinen Oxydationsversuchen

1) Phil. Trans. 156, 193 (1865)

2) Z. anorg. Ch. 33, 117 (1903)

eine gute Konstanz der Konstanten K in der Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \quad (5)$$

feststellen. Hier bedeutet t die Reaktionszeit und a die Anfangskonzentration des Permanganats.

Schilow¹⁾ bestimmte die Permanganatkonzentration im Gebiet der maximalen Geschwindigkeit der Oxydation der Oxalsäure und fand, dass das Maximum der Geschwindigkeit beim hälftigen Permanganatverbrauch durch die Oxalsäure erreicht wird. Demzufolge prüfte er den Ansatz:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x (a-x) \quad (6)$$

Es wurde nun der Einfluss von Zusätzen von $MnSO_4$ geprüft, welche in der Reaktionsgleichung durch den Ansatz:

$$\frac{dx}{dt} = k (b+x) (a-x) \quad (7)$$

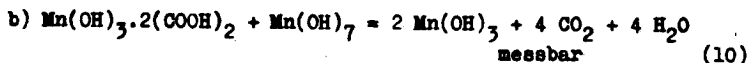
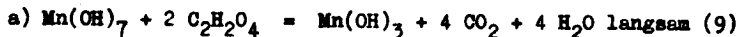
berücksichtigt wurde.

Für Gl. .. resultiert ein Maximum der Geschwindigkeit

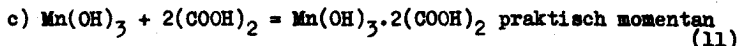
$$\frac{dx}{dt} (\text{max.}) = \frac{a-b}{2} \quad (8)$$

Schilow fand diese Folgerung aus Gl. bei seinen Versuchen gut bestätigt.

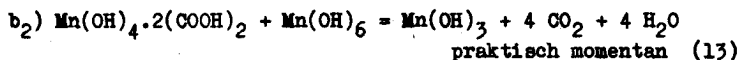
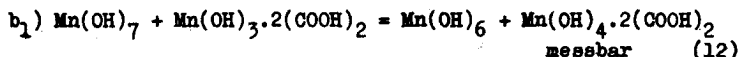
Es zeigte sich, dass bei der Wechselwirkung Permanganat-Oxalsäure vorwiegend die Zwischenreaktion "Oxalat-Mangan(III)-komplex + Permanganat" gemessen wird und dass diese Reaktion als Vorgang zweiter Ordnung verläuft. Schematisch lässt sich der Reaktionsverlauf folgendermassen darstellen:



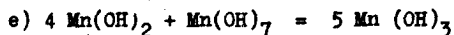
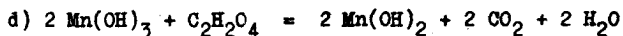
1) B. 36, 2735 (1903)



Die Reaktion zerfällt nach Schilow in zwei Zwischenreaktionen, die von ihm folgendermassen formuliert wurden:



Dieses Schema gilt besonders für mittlere Wasserstoffionenkonzentrationen und niedrige Temperaturen (0 - 25°). Ausserdem kommen noch folgende Reaktionen in Betracht:



Es gibt aber keine Gründe, die dafür sprechen, dass diese Reaktionen im Gesamtvorgang eine wesentliche Rolle spielen.

Sehr eingehend hat A. Skrabal¹⁾ die Kinetik der Reaktion Oxalsäure-Permanganat studiert.

Er stellte fest, dass bei der Reaktion Permanganat-Oxalsäure in saurer Lösung die Farbe zunächst längere Zeit gleich bleibt, dann eine Periode fast augenblicklicher Reaktion folgt und sich am Ende der Vorgang der Entfärbung wieder verlangsamt. Die anfangs zu beobachtende Verzögerung bleibt vollständig aus, wenn zu Beginn Mangan(II)sulfat zugesetzt wird. Letzteres wirkt also katalytisch auf die Reaktion. Dieser Effekt liess ihn vermuten, dass es eine mittlere, zwischen Mn(OH)_2 und Mn(OH)_7 liegende Oxydationsstufe gibt, welche die Oxalsäure rascher oxydiert als die höchste, wobei das Zwischenprodukt so beschaffen sein muss, dass es freiwillig in Mangan(II)salz und Permanganat übergeht. Zu einem solchen Zerfall ist das Mangan(III)ion fähig. Es ist also in Bezug auf Oxalsäure ein rascher wirkendes Oxydations-

1) Z.anorg.Ch. 42, 1 (1904)

mittel als das Permanganat.

Skrabal untersuchte zuerst die Reaktion Mangan(III)salz-Oxalsäure, wobei das Mangan(III)salz nach Christensen¹⁾ hergestellt wird.

Die Reaktion Mangan(III)salz-Oxalsäure: Skrabal arbeitete mit einem grossen Ueberschuss an Oxalsäure. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen, mit Kaliumjodid und Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass bei der Mischung der Agensien zuletzt das Permanganat zugesetzt wurde. Hierauf wurde kräftig gerührt und zum Zwecke des Ausgleiches der Temperaturdifferenz, hervorgerufen durch die Wärmetönung der Mangan(III)salz-Bildung, einige Zeit abgewartet, bevor die Entnahme der ersten Probe erfolgte. Die in der letzteren enthaltene Menge des Mangan(III)salzes, ausgedrückt in cm^3 Thiosulfat, war die Anfangskonzentration a und für diesen Punkt die umgesetzte Menge $x = 0$ und $t = 0$. ($a - x$) bedeutete somit die jeweils noch vorhandene Mangan(III)salzkonzentration:

Folgende Resultate stellen ein typisches Beispiel aus seinen Versuchen dar:

Ansatz: 1 KMnO_4 , 7 MnSO_4 , 54 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, 160 Liter Wasser

Temperatur: $16,5^\circ \text{C}$.

<u>Zeit in Min.</u>	<u>$a - x$</u>	<u>k</u>
0	48,6	-
6	37,9	0,0180
12	29,3	0,0183
18	22,40	0,0187
27	15,60	0,0183
36	10,20	0,0188
45	7,60	0,0180
	0	-

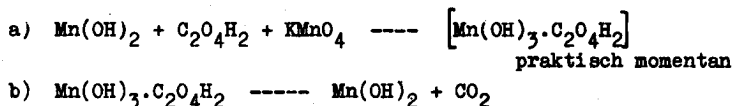
1) Z.anorg.Ch. 14, 141 (1897)

Da die Geschwindigkeit der Reaktion der herrschenden Mangan(III)salz-Konzentration proportional gesetzt wurde, ergab sich für die Geschwindigkeitskonstante die bekannte Gleichung der monomolekularen Reaktion:

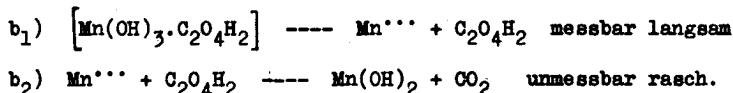
$$0,4343 k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Wie man sieht, wurde eine gute Konstanz für k beobachtet.

Unter den Versuchsbedingungen -- erhebliche Mangan(II)-konzentration, Oxalsäure im Ueberschuss und wenig Permanganat -- gelangte Skrabal zu folgendem Reaktionsschema:



wobei die geschwindigkeitsbestimmende monomolekulare Reaktion b) in die folgenden beiden Einzelvorgänge zerfallen soll:



Die Reaktion Permanganat-Oxalsäure: Skrabal stellte fest, dass wenn am Anfang der Reaktion kein Mangan(II)salz zugesetzt wird, die Bildung von Mangan(III)salz erst dann erfolgen kann, wenn das im Laufe der Reaktion sich bildende Mangan(II)salz in hinreichender Konzentration vorhanden ist. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so setzt die monomolekular verlaufende Endreaktion ein.

In der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit dürfen nur von 0 verschiedene Werte eingehen. Als Mass für die Geschwindigkeit setzt nun Skrabal einen mit dem Koeffizienten der monomolekularen Reaktion proportionalen Ausdruck

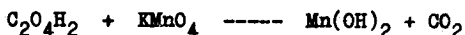
und wählt dafür $\log (a-x)$. Wird nun die der vorausgegangenen Reaktion entsprechende Konzentration der Anfangskonzentration gewählt, so entsteht für eine monomolekulare Reaktion die Beziehung:

$$\frac{-\log (a-x)}{t} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

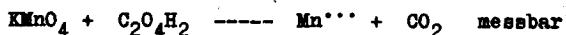
welche von dem Punkt an, wo die Reaktion vorwiegend monomolekular wird, den zeitlichen Verlauf zu beschreiben vermag. Wie aus den folgenden Zahlen zu ersehen ist, scheint dies in der zweiten Hälfte der Fall zu sein.

Min.	a-x	$\frac{x}{t}$	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{\log (a-x)}{t}$
0	70,10	-	-	-
1	69,66	0,44	0,0027	0,0027
4	67,25	0,80	0,0045	0,0051
8	42,46	6,20	0,027	0,050
10	22,20	10,13	0,050	0,141
12	15,25	3,48	0,055	0,082
14	13,12	1,08	0,052	0,033
17	10,82	0,76	0,048	0,028
19	9,40	0,71	0,046	0,031
25	6,53	0,48	0,041	0,026
31	4,72	0,30	0,038	0,024
	0,0	-	-	-

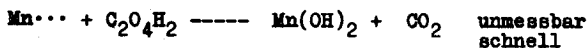
Nach der Herstellung des Reaktionsgemisches bleibt die violette Farbe vorerst noch bestehen. Es wird demnach die Geschwindigkeit der Reaktion:



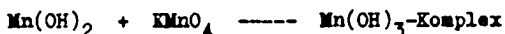
gemessen, die in die Teilreaktionen



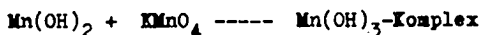
und



zerfällt. Die Geschwindigkeit der messbaren Reaktion ist, wie die Koeffizienten zeigen, sehr gering. Während dieses Vorganges nimmt die Konzentration des Mangan(II)salzes nach und nach zu, was bewirkt, dass nach einiger Zeit ein Punkt erreicht ist, wo



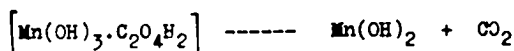
Hauptreaktion wird und mit grosser Geschwindigkeit vor sich geht. Die violette Farbe verschwindet plötzlich und es tritt eine braunrote Mangan(III)farbe auf. Hier weisen die Geschwindigkeitskoeffizienten ein Maximum auf. Während dieser Periode ist die Oxydation der Oxalsäure sehr lebhaft. Es ist demnach so, dass die Reaktion:



induziert wird. Permanganat erscheint als Akteur, Mangan(II)salz als Induktor und Oxalsäure als Akzeptor.

Nach dem Ablauf der Induktionsperiode des Vorganges zeigen die Werte des Ausdruckes $\frac{\log(a-x)}{t}$, von kleinen

Schwankungen abgesehen, eine deutliche Konstanz. Es geht dann bereits der schon besprochene Vorgang:



in messbarer Geschwindigkeit vor sich. Die Reaktion Permanganat-Oxalsäure soll nach Skrabal folgendermassen formuliert werden können:

- | | | | |
|----|---|---------------|---------|
| a) | $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{KMnO}_4 \text{ ---- } \text{Mn}^{+++} + \text{CO}_2$ | messbar | Inkuba- |
| b) | $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{Mn}^{+++} \text{ ---- } \text{Mn(OH)}_2 + \text{CO}_2$ | prakt.moment. | tions- |
| c) | $\text{Mn(OH)}_2 + \text{KMnO}_4 \text{ ---- } \text{Mn}^{+++}$ | weniger rasch | periode |
| d) | $\text{Mn}^{+++} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \text{ ---- } \text{Mn(OH)}_2 + \text{CO}_2$ | prakt.moment. | |
| e) | $\text{Mn}^{+++} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \text{ ---- } [\text{Mn(OH)}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$ | " " | Induk- |
| f) | $\text{Mn}^{+++} \text{ ---- } \text{Mn(OH)}_2 + \text{Mn(OH)}_4$ | prakt.moment. | tions- |
| | | | periode |

- g) $\left[\text{Mn}(\text{OH})_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \right] \text{----- Mn}^{\cdots}$ messbar
- h) $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{Mn}^{\cdots} \text{----- Mn}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ prakt.moment.
- i) $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Mn}(\text{OH})_4 \text{----- Mn}^{\cdots}$ weniger rasch End-
periode
- k) $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{Mn}^{\cdots} \text{----- Mn}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ prakt.moment.

Die Geschwindigkeit der Reaktion a) wächst mit zunehmender Azidität. Bei Zugabe von Mangansulfat entfällt die Inkubationsperiode und die messbare Reaktion der Induktionsperiode verläuft sofort sehr rasch.

Wenn die Bedingungen für die Bildung komplexer Mangan(III)salze günstig liegen, bei grosser Oxalsäure- und geringer Wasserstoffionenkonzentration, verläuft die Reaktion e) der Induktionsperiode am raschesten und die Endperiode verläuft nach I. Im andern Falle waltet der Umsatz nach Reaktion f) vor und die Endperiode geht nach II.

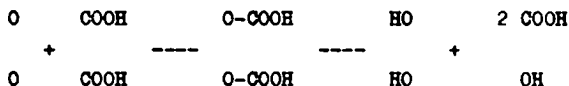
1924 erschien eine Mitteilung von J.M. Kolthoff¹⁾ über: "Die Titration der Oxalsäure mit Permanganat". Er stellte die Entstehung von Wasserstoffperoxyd als Zwischenprodukt bei der Oxydation fest und bestimmte es während der Titration jodometrisch mit Molybdatlösung als Katalyt und kolorimetrisch mit Vanadinsäure, mit welcher das Wasserstoffperoxyd eine Rotfärbung gibt. Bei Anwesenheit von Mangan(II)-salz wurde mehr Wasserstoffperoxyd gebildet als bei dessen Abwesenheit. Da das Mangan(II)ion die Reaktion Oxalsäure-Permanganat stark beschleunigt, erklärt sich hieraus auch die Mehrbildung von Peroxyd bei Anwesenheit des Katalysators. Bei Luftabschluss während der Reaktion konnte kein Peroxyd im Endprodukt nachgewiesen werden. Es scheint, dass der Sauerstoff während der Reaktion aktiviert wird und dann mit den drei- oder vierwertigen Manganionen ein höheres, instabiles Oxyd bildet, das zur Hälfte in Peroxyd zerfällt und zur andern Hälfte Oxalsäure zersetzt und wieder Mangan(II)ionen bildet.

1) Z.anal.Ch. 64, 185 (1924)

Ueber die Eigenschaften des 3-wertigen Mangans hat J. Meyer¹⁾ berichtet.

E. Deiss²⁾ untersuchte die Vorgänge bei der Autoxydation von Oxalsäure. Störungen bei der Titration von Oxalsäure mit Permanganat erklärt er folgendermassen:

Oxalsäure verbindet sich unter Einfluss von Licht und Katalysatoren mit Luftsauerstoff zu einem Primäroxid nach der Gleichung:



Aus einem Mol Oxalsäure entsteht demnach ein Mol Wasserstoffperoxyd. Wenn die Bedingungen so liegen, dass das Peroxyd nicht zerfällt, noch auf weitere Oxalsäure oxydierend einwirkt, wird auch der Permanganatwert der Lösung nicht geändert, denn die bei der Autoxydation verschwundene Menge Oxalsäure ist der entstandenen Menge Peroxyd dem Permanganat gegenüber vollständig gleichwertig. Daher erhält man bei solchen Versuchsbedingungen richtige Ergebnisse.

Die Kinetik der Oxydation von Oxalat mit Permanganat ist von F. Launer³⁾ in der Phase, welche durch die Mangan(III)ionen bedingt wird, weiter untersucht worden. Er verfolgte die Reaktion durch rasche Bestimmung des entstehenden CO₂ und durch jodometrische Bestimmung des Mangan(III)ions in der Lösung.

1) Z.anorg.Ch. 123, 56 (1922)

2) Z.angew.Ch. 39, 664 (1926)

3) Am.Soc. 54, 2597 (1932);

Am.Soc. 56, 2571 (1934);

Am.Soc. 55, 865 (1933).

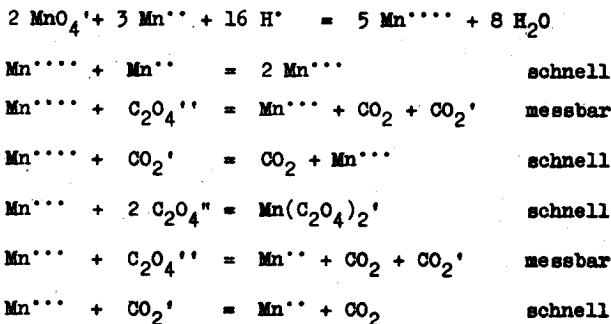
Für die Geschwindigkeit der CO_2 -Bildung bei überschüssigem Oxalat legt er die folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:

$$\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} = k_1 \frac{[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2']}{(\text{C}_2\text{O}_4'')$$

Wenn das Oxalat im Unterschuss angewendet wird und Fluorionen anwesend sind, welche mit Mangan(III)ion Komplexe bilden, so rechnet er mit dem Ansatz:

$$\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} = k_2 (\text{Mn}''') (\text{C}_2\text{O}_4'')$$

und deutet den Verlauf mit folgendem Reaktionsschema:



Wenn Mn(II) noch gering ist und Oxalat im Ueberschuss vorliegt, so soll die Oxydation des letzteren durch Mn(IV) unter Bildung von CO_2' , CO_2 und Mn(III) erfolgen, wobei das Mn(III) ebenfalls vom Oxalat reduziert wird.

Liegt Mn(II) im Ueberschuss vor, so wird das Oxalat ausschliesslich vom Mn(III) oxydiert. Im mittleren Gebiet soll die Oxydation des Oxalates durch Mn(IV) und Mn(III) gleichzeitig erfolgen.

Launer hat dann weiter den Einfluss von O_2 bei der Oxydation von Oxalsäure mit $Mn(III)$ untersucht. Er stellte fest, dass die rote Farbe der $Mn(III)$ -Stufe länger anhält, wenn Sauerstoff in Wasser gelöst ist. Wahrscheinlich wird dadurch $Mn(III)$ regeneriert. Während der Reaktion werden in diesem Falle grosse Mengen von O_2 von der Lösung aufgenommen, die sodann nach folgenden Gleichungen an der Oxydation teilnehmen:



H_2O_2 wird immer und nur dann in der Reaktionslösung vorgefunden, wenn O_2 beteiligt gewesen ist.

O.M. Lidwell u. R.P. Bell¹⁾ fanden, dass die Oxydation von Oxalsäure mit Permanganat bei Ueberschuss von $Mn(II)$ monomolekular verläuft. Der von ihnen beobachtete Reaktionsverlauf war jedoch mit dem Reaktionsschema von Launer nicht vereinbar. Die Oxydationskinetik der Oxalsäure kann also noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden.

Von R.W. Fessenden²⁾ liegen Beobachtungen über den Einfluss von Fremdsalzen bei der Permanganat-Oxalsäure-Oxydation vor.

G.H. Cartledge³⁾ untersuchte die auftretenden Mangan-oxalatkomplexe.

H. Taube⁴⁾ untersuchte den Einfluss von Mangan(III) bei der Oxydation der Oxalsäure mit Cl_2 .

1) Soc. 1303 (1935)

2) Am. Soc. 57, 2246 (1935)

3) Am. Soc. 58, 2061 (1936)

4) Am. Soc. 68, 611 (1946);

Am. Soc. 69, 1418 (1947);

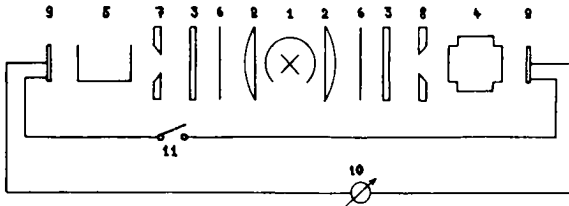
Am. Soc. 70, 1216 (1948).

APPARATIVES

Um die Oxydation während der ganzen Reaktionszeit verfolgen zu können, musste eine spezielle kolorimetrische Apparatur entwickelt werden, die im Folgenden beschrieben ist:

Das lichtelektrische Kolorimeter: Als Lichtquelle diente eine Nitra-Niedervoltlampe (1), die durch einen Akkumulator mit 6 Volt gespeist wurde. Das Licht wurde von den beiden Milchglasfiltern (3) diffus gestreut und durchlief dann einerseits die Messküvette (4) und die Vergleichsküvette (5). Da Selen-sperrschichtzellen bei längerer Belichtung Ermüdungseffekte zeigen, wurde die Lichtquelle bei Nichtgebrauch der Anlage mit zwei Klappenblenden (6) abgeschirmt. Die fein regulierbare Messblende (7) mit quadratischem Querschnitt wies zwei Spaltbacken auf, welche längs der Diagonalen der Blendenöffnung verschiebbar waren. Auf einer groben Skala konnten die Hunderter und auf einem Nonius die Zehner und Einer abgelesen werden. Bei maximaler Öffnung der Blende war die Diagonale 14 Millimeter. Mit Hilfe der zweiten Blende (8) konnte die Lichtintensität zum Ausgleich allfälliger Unsymmetrien in den beiden Strahlengängen oder an den Selenzellen verändert werden. Zur Messung der Lichtintensität dienten zwei Selenphotozellen (9) von Dr. B. Lange. Die beiden Sperrschichtzellen waren über ein O-Instrument (10) und einen Taster (11) gegeneinandergeschaltet.

Fig.1



Das verwendete O-Instrument hatte folgende Daten:

Zeigergalvanometer mit Messerzeiger und Spiegelskala.

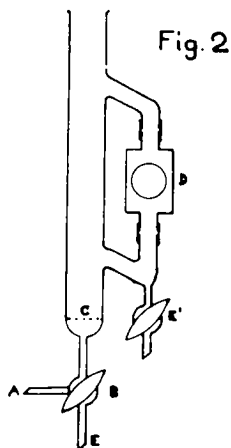
Empfindlichkeit: $5,5 \cdot 10^{-8}$ Amp.pro Skalenteil.

Innerer Widerstand : 2800 Ohm.

Mit der gewählten Schaltung wurde eine sehr gute Empfindlichkeit der Messeinrichtung erreicht, die sich durch ein sehr trägheitsloses Ansprechen des Nullinstruments auszeichnete.

Um eine möglichst konstante Lichtquelle zu haben, wurde diese jeweils 15 Min. vor Beginn eines Versuches eingeschaltet und dauernd im Betrieb gehalten.

Das Reaktionsgefäß: An das Reaktionsgefäß wurden zwei Bedingungen gestellt: Die Lösung musste gut durchgemischt und die Farbtintensität während der ganzen Reaktionszeit gemessen werden können. Die in Fig. 2 dargestellte Apparatur wurde den Anforderungen vollauf gerecht.



In das weite Hahnrohr wurde das Lösungsgemisch rasch eingefüllt und zwecks intensiver Mischung bei H ein intensiver, indifferenten Gasstrom eingeblasen, der neben Mischwirkung auch zur Konstanthaltung der Temperatur beitrug. Die aufsteigenden Gasblasen bewirken nun in der Abzweigung mit dem Kolorimeterrohr D einen lebhaften Flüssigkeitsumlauf und zwar derart, dass die Lösung ohne Ansatz von Gasblasen

durch das Messrohr strömt. Die Aenderung der Extinktion kann daher im Verlauf der Reaktion ständig verfolgt werden. Bei E konnten während der Reaktion wenn nötig Proben für die Analyse entnommen werden; bei E konnte das Hauptrohr nach einem Versuch entleert werden.

Die Messküvette: Die Küvette bestand aus einem Messingblock von 30x45x70 mm, der in horizontaler Richtung eine Bohrung von 30 mm Durchmesser für den Lichtdurchtritt aufwies. Die Fenster wurden aus besonders ausgesuchten fehlerfreien Photoplatten hergestellt und mit einer hauchdünnen Schicht von "Cementit"-Kitt auf die sorgfältig geschliffenen und polierten Küvettenwände aufge kittet. Diese Befestigungsart erwies sich als dicht und gegen die verwendeten Lösungen als völlig beständig. Zum zusätzlichen Schutz wurden die Ränder noch mit einer dünnen Schicht von König'schem Glas kitt (Kolophonium-Bienenwachs) 1:1 bestrichen. Die Scheiben wurden mit einer dünnen Gummizwischenlage mit den beiden Grundplatten der als Abschirmung dienenden Rohrstutzen angepasst. Eine vertikale Bohrung von 17 mm mit angelöteten Messingstutzen gestattete den Durchtritt der Lösung. Die Verbindung mit den Glasteilen wurde durch übergeschobene Kautschukschläuche hergestellt.

Um die Messingküvette gegen chemische Angriffe zu schützen, wurden die Innenwände vergoldet. So kam die Lösung nirgends mit unedlem Metall in Berührung.

Vergoldung der Küvette: Als Vergoldungsbad diente eine Lösung von einem Gramm Goldchlorid und 5 Gramm Kaliumcyanid pro Liter Wasser. Als Anode diente ein Feingolddraht. Die Stromstärke betrug 0,1 Amp. pro dm² bei einer Temperatur von 20°C.

Der Gasthermostat: Um die Reaktionslösungen bei beliebiger Temperatur konstant halten zu können, gelangte ein Gasthermostat zur Anwendung. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Glasschlange versehen, durch welche das Wasser konstanter Temperatur des Thermostaten mit einer Umlaufpumpe getrieben wurde. Durch diese Anordnung konnte die Reaktionsflüssigkeit auf $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden.

Die Gasreinigungsanlage für Stickstoff: Um die Zehntelprozent Sauerstoff, welcher der in Stahlflaschen erhältliche Stickstoff noch enthält, zu entfernen, gelangte eine Stickstoffreinigungsapparatur nach F.R. Meyer u. G. Ronge¹⁾ zur Anwendung. Als Absorptionsmasse diente eine Kupferkontakmasse, welche auf Kieselgur niedergeschlagen war. Die Apparatur arbeitete sehr gut, was mit einer Suspension von Manganhydroxyd in Natronlauge leicht geprüft werden konnte.

Die Reinigungsanlage für Luft: Die der Druckleitung entnommene Luft wurde durch ein Wasserfilter (Reinigung von Kompressoröl), eine Frittenflasche mit konz. Schwefelsäure (Feuchtigkeit, Öl), festes Kaliumhydroxyd (Schwefelsäure) und Watte geleitet. Als Ueberdruckventil diente ein T-Rohr, dessen offener Schenkel in ein Quecksilbergefäß tauchte.

Das neue Kolorimeter: Im Laufe der Arbeit wurde ein neues, verbessertes Kolorimeter aufgebaut. Die Niedervoltlampe wurde dabei durch eine Quecksilberdampflampe ersetzt, um einerseits eine stärkere Lichtquelle und andererseits weitgehend monochromatisches Licht zu haben.^{*)} Die Metallküvette

1) Z. angew. Ch. 52, 637 (1939)

*) Die Lampe wurde über einen Spannungstabilisator vom Typ MS 250 der Firma Brown Boveri geschaltet, bei dem die Spannungsschwankung im Maximum $\pm 1\%$ beträgt.

wurde durch eine aus einem Stück Hartgummi hergestellte Küvette ersetzt. Die Küvettenhalter wurden so konstruiert, dass bequem Farbfilter eingesetzt werden konnten. Der Gas-thermostat wurde durch einen elektrischen Thermostaten ersetzt. Nach der Anleitung von Herrn Prof. W.D. Treadwell wurden neue Blenden konstruiert, welche auch eine quadratische Blendenöffnung aufwiesen. Die Diagonale war jedoch bei maximaler Oeffnung nicht 14, sondern 28 mm. Zudem war die neue Blende nur 12 mm breit, was den bequemen Einbau in Apparaturen gestattet.

I. Oxydationen mit Permanganat

1. Die Reaktion Permanganat-Oxalsäure.

Die im Folgenden ausgeführten Versuche sollen dazu dienen, einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener in der Massanalyse verwendeter Systeme unter möglichst analogen Versuchsbedingungen zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde die dauernde kolorimetrische Beobachtung des Reaktionsgemisches bei konstanter Temperatur und vorgegebener Konzentration gewählt. Bei fast allen untersuchten Oxydationsvorgängen wurde das Auftreten einer Inkubationsperiode, ein Gebiet maximaler Geschwindigkeit und ein Auslauf durch die zeitliche Veränderung des Extinktionskoeffizienten in sehr charakteristischer Weise zum Ausdruck gebracht. Der für den Analytiker wichtige Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit wird daher auch in solchen Fällen möglich, wo die einzelnen Stufen des Reaktionssystems nicht angebar sind. Die Reaktionsordnung der Hauptreaktion konnte aus der graphischen Darstellung der Kurven durch zeichnerische Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten entnommen werden.

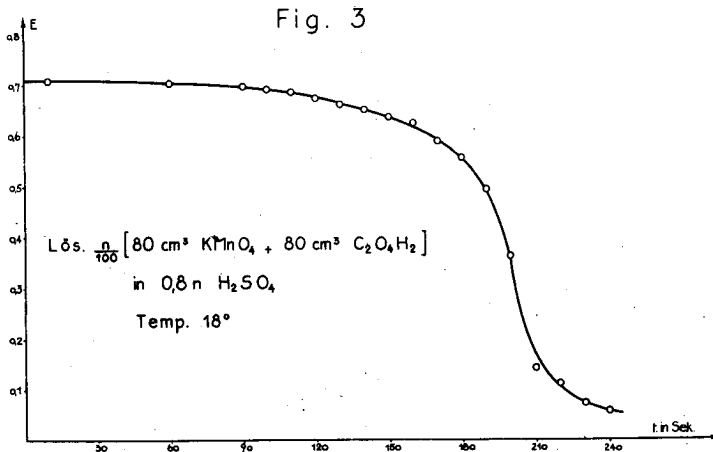
Die Versuche wurden mit $n/100$ Lösungen durchgeführt. Es wurde zunächst in schwefelsaurer Lösung gearbeitet. Gespült wurde mit gereinigter Pressluft.

Die Lösungen wurden jeweils vor den Versuchen einzeln auf die gewünschte Temperatur gebracht. Dann wurde die Oxalsäure mit der Mineralsäure ins Reaktionsgefäß gebracht, die Spüleinrichtung eingeschaltet und zuletzt das Permanganat zugesetzt.

Bei Versuch 1 wurde folgender Ansatz gemacht:

Permanganat	:	80 cm ³ $n/100$
Oxalsäure	:	80 cm ³ $n/100$
Mineralsäure	:	20 cm ³ H ₂ SO ₄ aus 3 Teilen H ₂ O und 1 Teil konz. H ₂ SO ₄
Spülgas	:	Luft
Temperatur	:	18°C.

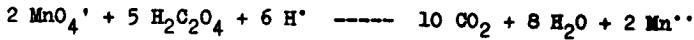
Die gemessene Extinktion als Funktion der Zeit ist in Fig. 3 dargestellt.



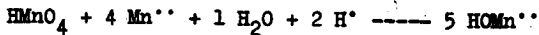
Die Kurve zeigt, dass die Extinktion am Anfang sehr langsam abnimmt bis zu einer Reaktionszeit von 2 Min. (Inkubationsperiode). Dann kommt sie nach und nach in Fluss und bei 3 Min. erfolgt der Stellabfall (Induktionsperiode). Nach 4 Min. ist die Entfärbung vollständig. Während der Induktionsperiode schlägt die Permanganatfarbe zum grössten Teil zu einer Rotfärbung um (Bildung von Mangan(III)salz).

Es wurde nun versucht, den Vorgang rechnerisch zu erfassen.

1. Stöchiometrie der Reaktion:



2. Die Reaktion von MnO_4 mit Mn^{++} führt zu einer mittleren Wertigkeitsstufe des Mangans. Die rasche Reaktion mit Oxalsäure ist mit einer kationischen Stufe des Mangans zu erwarten. In Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von A. Skrabal wurde hierfür Mn(III) angenommen:



3. Ansatz für die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$\begin{array}{ccc} \text{MnO}_4' & \text{Mn}^{++} & \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \\ v = k \cdot (a-x) & \cdot & x \quad (a-x)^{5/2} \end{array}$$

$$v = k \cdot (a-x)^{7/2} \cdot x^4$$

$$\text{für } x = 0 \text{ ist } v = 0$$

$$\text{für } x = a \text{ ist } v = 0$$

Es wird nun das Maximum für v gesucht, das im Versuch sehr gut erkennbar ist:

$$1/k \cdot dv/dx = -7/2 \cdot (a-x)^{5/2} \cdot x^4 + (a-x)^{7/2} \cdot 4 x^3 = 0$$

$$7/2 \cdot (a-x)^{5/2} \cdot x^4 = (a-x)^{7/2} \cdot 4 \cdot x^3$$

$$7/2 x = (a-x) \cdot 4$$

$$x = a \cdot 8/15$$

=====

In Kurve No. 3 ist $a = 0,71$; also $x = 0,71 \cdot 8/15 = 0,37$

=====

In der Figur ist $v_{\max.}$ bei 0,35 . Die beiden Werte stimmen also ziemlich gut überein. Bildet man den Quotienten $v_{\max.}/v_1$, wobei $x_{\max.} = a \cdot 8/15$ ist und $x_{v_1} = a \cdot 4/15$ sei, so erhält man für:

$$v_{\max.}/v_1 = \frac{(7/15)^{7/2} \cdot (8/15)^4}{(11/15)^{7/2} \cdot (4/15)^4} = (7/11)^{7/2} \cdot 2^4 = \underline{\underline{3,3}}$$

Wir finden $\frac{a}{t}$ für $v_{\max.} = 3,67 \text{ (cm/l cm)}$

$$\frac{a}{t} \text{ für } v_1 = 1,10 \text{ (cm/l cm)}$$

also in der Tat $3,67 : 1,1 = \underline{\underline{3,3}}$

Nun ergibt sich:

$$v_1/v_2 = \frac{(11/15)^{7/2} \cdot (4/15)^4}{(13/15)^{7/2} \cdot (2/15)^4} = 0,576 \cdot 16 = \underline{\underline{9,2 !}}$$

Aus Fig. 3 erhält man dagegen den viel kleineren Wert:

$$v_1/v_2 = 0,11/0,40 = \underline{\underline{2,75}}$$

Der Exponent 4 ist hier wohl schon zu gross. Die Mittelstufe ist also variabel. Man müsste also für den Exponenten nicht 4, sondern $n=f(a-x)$ setzen.

Da bei $v_{\max.}$ die Kurve einen Wendepunkt aufweist, so sollte die zweite Ableitung 0 werden. Wenn sie hier berechnet wird, so erhält man:

$$\begin{aligned} d^2v/dx^2 &= + 7/2 \cdot 5/2 (a-x)^{3/2} \cdot x^4 - 3 x^2 \cdot 7/2 (a-x)^{5/2} \\ &- 7/2 (a-x)^{5/2} \cdot 4 x^3 + 12 x^2 (a-x)^{7/2} \\ &= 0,02 \\ &\text{=====} \end{aligned}$$

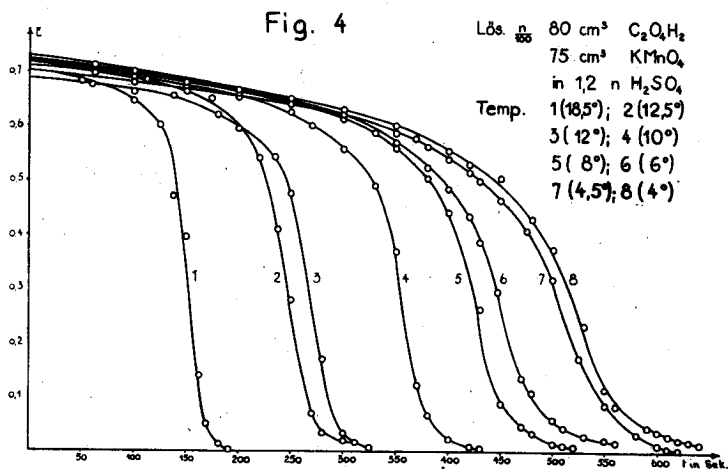
wenn für $x = a \cdot 8/15$ und für $a = 0,71$ eingesetzt wird.

Auch dieser Wert stimmt ziemlich gut.

Vom Wendepunkt an verläuft die Kurve monomolekular.

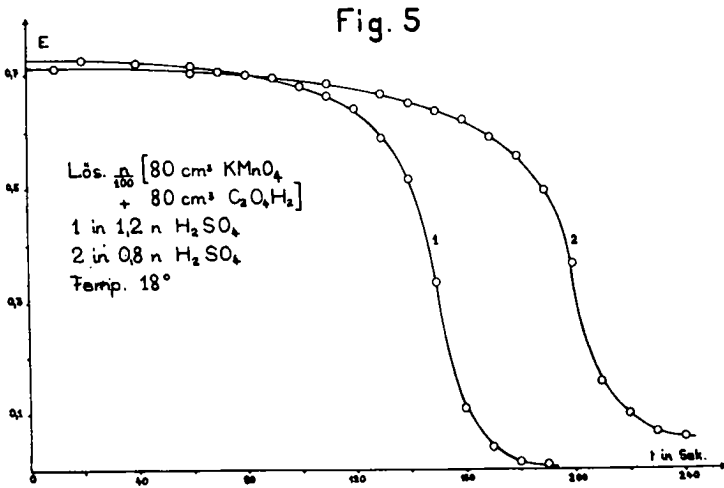
Temperaturabhängigkeit der Reaktion:

Es wurde festgestellt, dass die Reaktion Permanganat-Oxalsäure ausserordentlich stark von der Temperatur abhängig ist. Das Kurvenbild zeigt dies in eindrucklichster Weise. Es wurden Versuche bei Temperaturen von 4 - 18,5°C unter sonst genau gleichen Bedingungen ausgeführt. Die Reaktion bei 18,5°C weist eine Reaktionsdauer auf, die 4 mal kleiner ist als diejenige bei 4°C. Der Charakter der Kurve bleibt dabei erhalten. Die längere Reaktionszeit ist in erster Linie der längeren Inkubationsperiode zuzuschreiben.



Einfluss der Acidität auf die Reaktion:

Die Kurven in Fig. 5 zeigen, dass bei grösserer Säurekonzentration die Reaktion schneller verläuft.

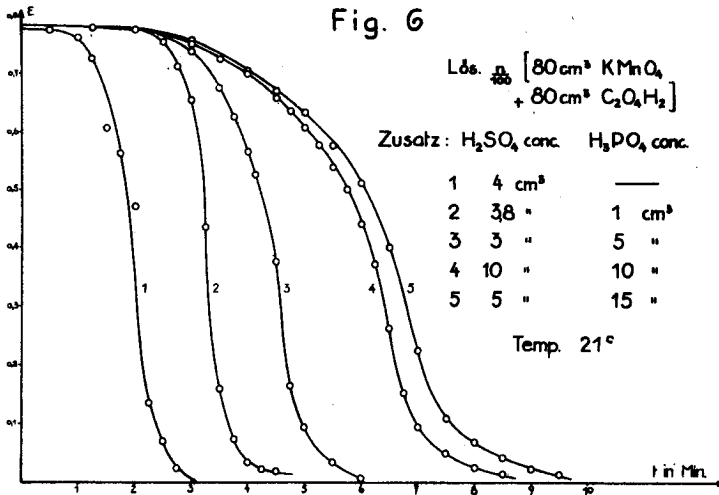


Anwendung verschiedener Mineralsäuren:

Wenn an Stelle von Schwefelsäure der Reaktionslösung Phosphorsäure zugesetzt wurde, so war die Reaktionszeit doppelt so gross. (Stabilisierung der Mn(III)-Stufe).

Die Zugabe von Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure veränderte die Reaktionszeit nicht wesentlich.

Es wurden nun Versuche ausgeführt, bei denen Schwefelsäure mit Phosphorsäure zugleich in verschiedenen Mengen vorhanden waren. Die Resultate zeigt Fig. 6. Wie man sieht, wird die Oxydationsgeschwindigkeit auch in der schwefelsauren Lösung durch steigende Mengen Phosphorsäure zunehmend gehemmt.



Anwendung verschiedener Spülgase:

Um den Einfluss von verschiedenen Spülgasen verfolgen zu können, wurden die nächsten Versuche alle bei 18°C und mit einem Zusatz von 20 cm³ Schwefelsäure 1:2 ausgeführt. Verwendet wurde Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd. Folgende Tabelle gibt Aufschluss über den Einfluss der Spülgase auf die Reaktionszeit:

<u>Gas</u>		<u>Entfärbung praktisch beendet</u>	
N ₂	nach	180	Sekunden
CO ₂	"	180-190	"
Luft	"	190	"
O ₂	"	210-220	"

Nur der Stickstoff wirkt als indifferentes Gas. Bei CO₂ ist eine Andeutung einer Hemmung vorhanden. Die Lösung ist nun für das bei der Oxydation gebildete CO₂ weniger aufnahmefähig. Luft und reiner Sauerstoff hemmen die Oxydation deutlich durch Beeinflussung ihres Verlaufes.

Zusatz von Mn(II)salz in schwefelsaurer Lösung:

Es wurde nun untersucht, zuerst in schwefelsaurer Lösung, welchen Einfluss ein Zusatz von verschiedenen Mengen MnSO_4 auf die Reaktion hat. Die Charakteristik der Kurve wurde hier nicht verändert, sondern nur die Reaktionszeit. Der Reaktionsmischung wurde die MnSO_4 -Lösung jeweils nach 60 Sekunden zugesetzt. Folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Änderung der Reaktionszeit:

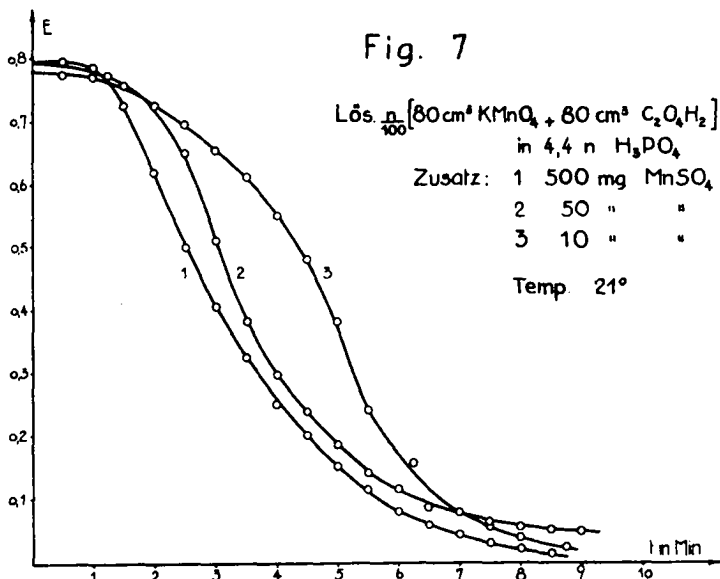
Ansatz : KMnO_4 n/100
 Oxals. n/100
 $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 1:4
 Temperatur 15°C

<u>MnSO_4-Zusatz</u>		<u>Entfärbung praktisch beendet</u>
-	nach	180 Sekunden
10 mg	"	145 "
20 mg	"	135 "
30 mg	"	125 "
40 mg	"	120 "
100 mg	"	110 "
500 mg	"	100 "

Durch den Zusatz von Mn^{++} wird die Bildung von Mn(III) begünstigt und dadurch die Oxydation stark beschleunigt.

Zusatz von Mn(II)salz in phosphorsaure Lösung:

Dieselbe Untersuchung wurde nun in phosphorsaure Lösung bei 21°C ausgeführt. Hier wurde nicht nur die Reaktionszeit, sondern auch die Charakteristik der Kurve verändert. Je mehr Mn(II)salz zugesetzt wird, destomehr nimmt die Kurve den Charakter einer monomolekularen Reaktion an, wie aus Fig. 7 zu ersehen ist. In der Lösung ist nun von Anfang an ein Ueberschuss von Mn(III) vorhanden. Es erscheint daher die als Endphase vorkommende Reaktion, gehemmt durch die Phosphorsäure, nahezu während des ganzen Oxydationsverlaufes.



Vergleich der Reaktionszeiten bis 1/2 und 1/10 Farbstärke

bei verschiedenen Temperaturen

Temp.	Konz.	Zeit in Sek. bis 1/2 Farbstärke	Zeit in Sek. bis 1/10 Farbstärke	$t_{1/10} - t_{1/2}$ = Δ	$\frac{t_{1/10}}{t_{1/2}}$
4	n/200	508	566	64	1,11
4,5	"	492	554	64	1,12
6	"	440	490	50	1,11
8	"	415	460	45	1,11
10	"	350	380	30	1,09
12	"	270	290	20	1,07
18	"	150	166	16	1,07

Wie aus der Tabelle hervorgeht, wird die Differenz der Reaktionszeiten mit steigender Temperatur kleiner, während der Quotient fast konstant bleibt.

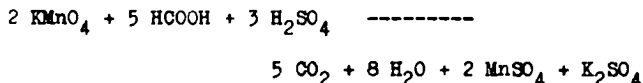
Der Unterschied in der Inkubationsperiode gegenüber der Induktionsperiode und Endperiode vermindert sich mit steigender Temperatur.

Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur bewirkt zugleich auch eine rasche Abnahme von Δ

Der durch die Temperatur bedingte Unterschied der Endperiode verhält sich zum entsprechenden Wert der Anfangsperiode wie $400 : 358 = 1,117$; er ist also sehr gleichartig. Nach dem Reaktionsmechanismus ist dies zu erwarten, da die Anfangsperiode die Voraussetzung für die Endperiode darstellt.

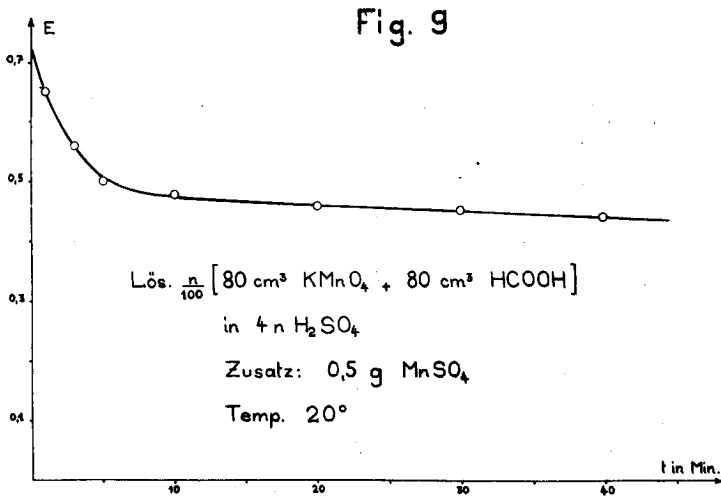
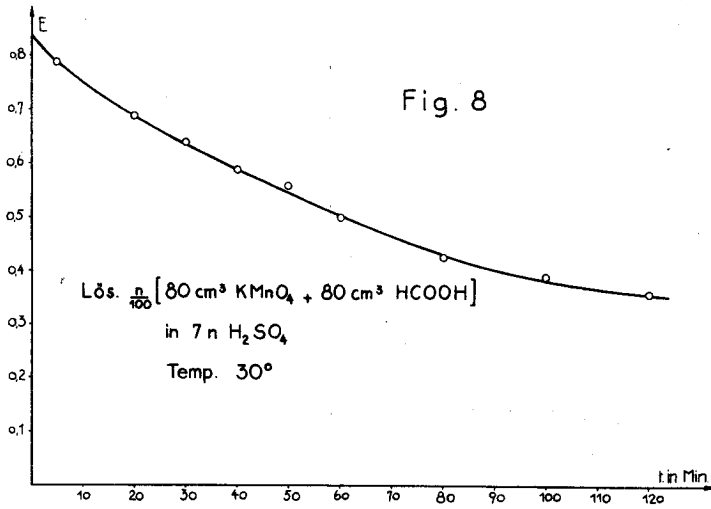
Die Reaktion Permanganat - Ameisensäure.

Die quantitative Oxydation der Säure zu CO_2 und H_2O entspricht folgender Gleichung:



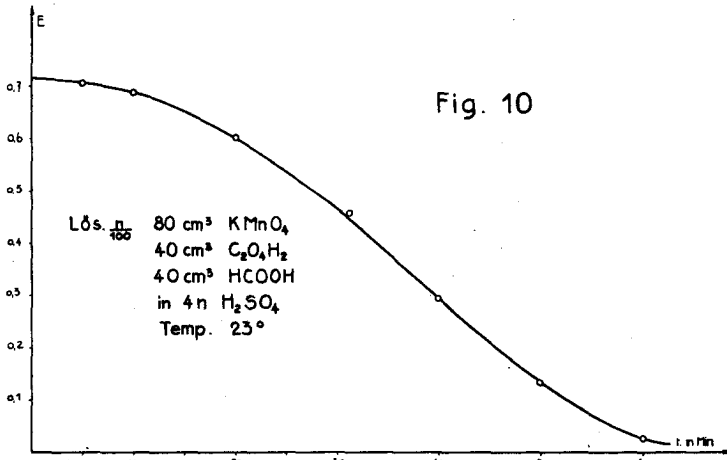
Um eine vorzeitige Ausscheidung von MnO_2 zu verhindern, musste in stark mineral-saurer Lösung gearbeitet werden. In Fig.8 ist der Reaktionsverlauf bei äquivalenten Mengen von Permanganat und Ameisensäure in 7 n H_2SO_4 bei 30° dargestellt. Auch bei dieser hohen Acidität zeigte sich nach etwa 2 St. eine geringe Ausscheidung von Braunstein, die aber in der Kurve nicht mehr berücksichtigt ist. Wie aus Fig. 8 zu ersehen ist, nimmt die Extinktion im Verlauf von 120 Min. recht stetig von $E = 0,84$ bis $E = 0,35$ ab. Im Vergleich zur Oxydation der Oxalsäure und der Oxy-säuren verläuft bei der Ameisensäure die Oxydation auffallend langsam.

Auch durch Zusatz von MnSO_4 , wodurch eine Erhöhung der konzentration von Mn(III) ion eintritt, wird keine wesentliche Beschleunigung der Oxydation erzielt, wie aus Fig.9 zu ersehen ist.



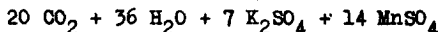
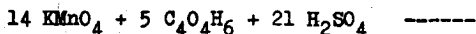
Sehr interessant war dagegen die Beschleunigung, welche die Oxydation dadurch erfuhr, dass der Lösung gleichzeitig eine äquivalente Menge von Oxalsäure zugegeben wurde. Jetzt erfolgte schon bei 23° im Verlauf von 63 Min. eine vollständige Entfärbung, also quantitative Oxydation sowohl der Oxalsäure wie auch der Ameisensäure.

Während also das Permanganat die Ameisensäure nur sehr langsam zu oxydieren vermag, erfolgt offenbar diese Oxydation recht schnell durch eine aktive Zwischenstufe auf dem Wege der Oxalsäureoxydation. Man könnte sich denken, dass dies der $Mn(III)$ oxalat-komplex ist.



Die Reaktion Permanganat - Bernsteinsäure.

Eine vollständige Oxydation der Bernsteinsäure mit Permanganat zu CO_2 und H_2O würde folgender Gleichung entsprechen:



Es wurden äquivalente Mengen von n/100 Lösungen verwendet. Die Reaktion wurde auch in Funktion der Temperatur untersucht, da eine sehr grosse Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet worden war. Die Reaktion zeigt eine stetig abfallende Reaktionsgeschwindigkeit, wobei nach hälftiger Oxydation sich eine Wendetangente in der Kurve andeutet, welche indessen so geringfügig ist, dass sie in der Darstellung der Kurven nicht berücksichtigt worden ist.

Bei diesen Versuchen konnten die Kurven viel schwieriger reproduziert werden, als bei den übrigen Oxydationen. Es wurde deshalb auf den Versuch verzichtet, die Endperiode durch eine Gleichung darzustellen.

Der Reaktionsverlauf und die Temperaturabhängigkeit sind in Fig. 11 dargestellt.

Fig. 11

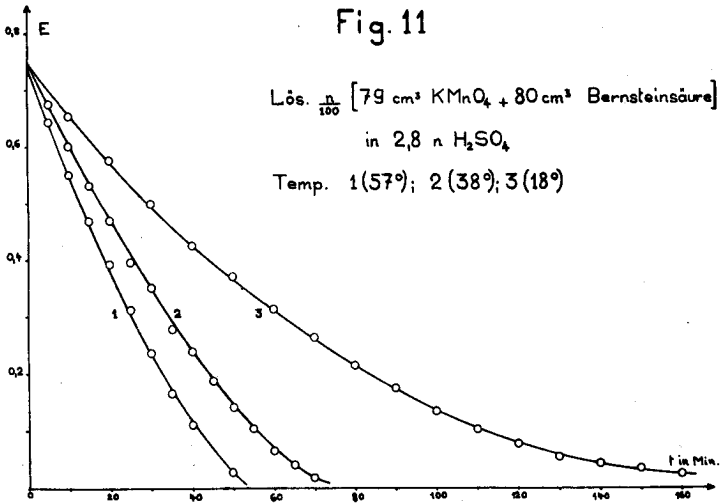
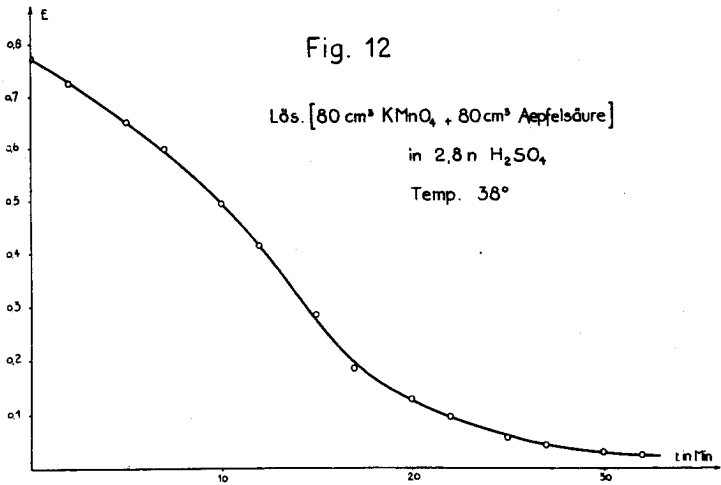
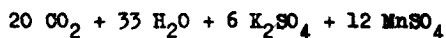
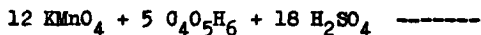


Fig. 12



Die Reaktion Permanganat - Äpfelsäure.

Die quantitative Oxydation der Säure zu CO_2 und H_2O entspricht folgender Gleichung:



Auch hier trat eine vollständige Entfärbung ein, was darauf schliessen lässt, dass die Säure mit Permanganat quantitativ zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert wurde. Bei der Oxydation dieser Säure tritt eine deutliche Inkubationsperiode auf mit dem Wendepunkt bei $E = 0,35$ und $t = 13,4$ Min. Der Reaktionsverlauf ist in Fig. 12 dargestellt.

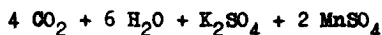
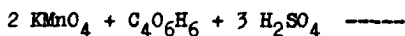
Nach dem Wendepunkt zeigt die Kurve sehr angenähert einen monomolekularen Verlauf, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Tabelle.

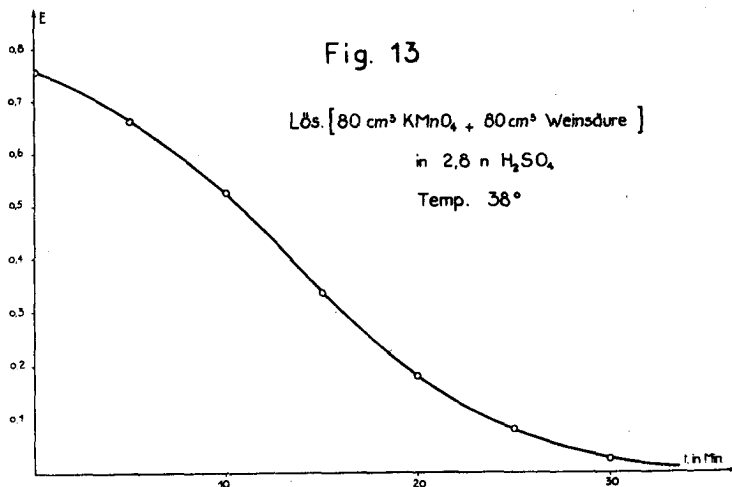
E	t	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0,225	16,72	0,034
0,170	18,40	0,037
0,100	21,70	0,041
0,050	25,85	0,046
0,025	32,50	0,046

Die Reaktion Permanganat - Weinsäure.

Die quantitative Oxydation der Säure zu CO_2 und H_2O entspricht folgender Gleichung:

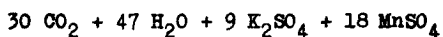
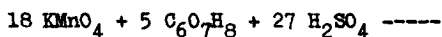


Der Verlauf der Reaktion ist in Fig. 13 dargestellt und zeigt grosse Aehnlichkeit mit demjenigen der Aepfelsäure. Der Wendepunkt liegt hier bei $E = 0,375$ und $t = 13,9$ Min. Die Endphase weicht hier aber deutlich von einer monomolekularen Reaktion ab, indem die Konstante im Zeitintervall von 16 - 30 Min. einen Gang von $K = 0,026$ bis $0,049$ aufweist.



Die Reaktion Permanganat - Citronensäure.

Die quantitative Oxydation der Säure zu CO_2 und H_2O entspricht folgender Gleichung:

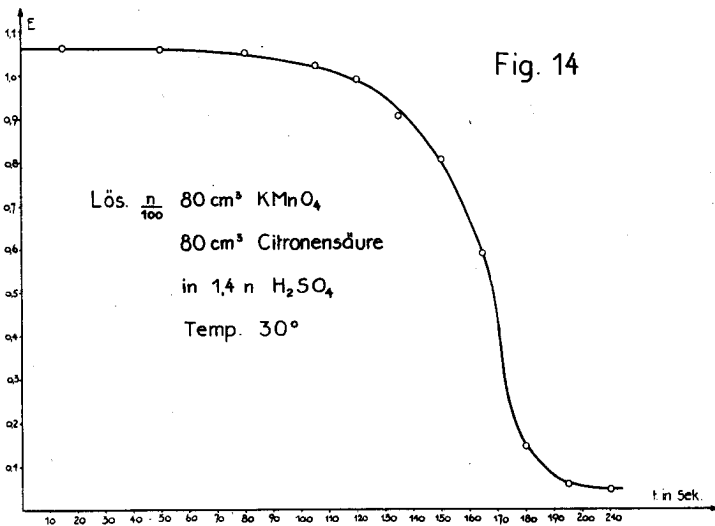


Auch hier wurde die Oxydation an einem Gemisch von äquimolaren Mengen von Permanganat und Citronensäure untersucht. Der Reaktionsverlauf ist in Fig. 14 dargestellt. Die Reaktion ist durch eine auffallend lange Inkubationsperiode ausgezeichnet, nach deren Abschluss dann eine sehr rasche Entfärbung einsetzt, welche in empfindlicher Weise durch Mineralsäure beschleunigt wird. Um die Entfärbungsperiode genauer verfolgen zu können, wurde in 1,4 n H_2SO_4 gearbeitet, also einer halb so hohen Konzentration wie bei der Weinsäure. Gut reproduzierbare Kurven konnten bei 30° erhalten werden.

Es ist eine erste Oxydationsstufe zu erwarten, die von der Citronensäure zu der Acetondicarbonsäure führt, bei der $1/9$ des totalen Permanganates benötigt wird. Hierauf folgt dann mit $8/9$ des restlichen Permanganates die rasch verlaufende Oxydation der Acetondicarbonsäure zu CO_2 und H_2O . Innerhalb dieser Periode muss die Konzentration des Mangan(III)ions stark ansteigen. Es ist daher ein autokatalytisch beschleunigter Verlauf zu erwarten. Das ist nun sehr deutlich der Fall.

Am Anfang der Reaktion bei $E_A = 1,07$ bis $E = E_A - \frac{E}{9} = 0,95$ erfolgt die langsame Oxydation zur Acetondicarbonsäure. Von da an setzt der Steilabfall ein, welcher der Oxydation der Acetondicarbonsäure zu CO_2 und H_2O entspricht. Wie man sieht, wird dieselbe in der Tat sehr stark autokatalytisch beschleunigt. Der nicht sehr deutliche Wendepunkt liegt etwa bei $E = 0,49$ und $t = 168$ Sek.

Der Reaktionsverlauf der Citronensäure stellt daher einen besonderen, in zwei Stufen erfolgenden Reaktionstypus dar.



Vergleich der Reaktionszeiten bis 1/2 und 1/10 Farbstärke
von Permanganat mit verschiedenen organischen Säuren.

Org. Säure	Konz.	Temp.	Zeit in Min. bis 1/2 Farbstärke	Zeit in Min. bis 1/10 Farbstärke	$\eta = \frac{t_{1/10}}{t_{1/2}}$
Oxalsäure	n/200	18°	2,3	2,8	1,21
Ameisens.	"	30°	90	dauert sehr lange	
Bernsteins.	"	38°	26	60	2,31
Äpfels.	"	38°	13	24	1,84
Weinsäure	"	38°	13	25	1,92
Citronens.	"	30°	1,8	2,0	1,11

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Oxalsäure und die Citronensäure, welche beide sehr kurze Reaktionszeiten aufweisen, von 1 wenig abweichende Quotienten η besitzen.

Die Bernsteinsäure, welche ausser der Ameisensäure die längste Reaktionszeit hat, weist auch den grössten Quotienten η auf. Sie ist zugleich die einzige Säure ohne deutliche Inkubationsperiode.

Die Weinsäure, welche eine etwas grössere Reaktionszeit aufweist als die Äpfelsäure, besitzt auch einen grösseren Quotienten η .

Eine grosse Reaktionsdauer und besonders grosse Werte von η treten bei denjenigen Säuren auf, welche mit dem Manganion keine ausgesprochenen Komplexe zu bilden vermögen.

Oxydationen mit Jod.

Die Oxydation der unterphosphorigen Säure und der phospho-
rigen Säure mit Jod.

E. Rupp und A. Fink¹⁾ behandelten das Thema "Die Jodometrie der phosphorigen Säure". Sie arbeiteten in bikarbonatalkalischer Lösung, setzten einen Ueberschuss an Jod zu und titrierten nach zwei Stunden mit Thiosulfat zurück.

B. D. Steele²⁾ verfolgte die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Reaktion. Umfassend wurde das Thema von A. D. Mitchell³⁾ und später von P. Nylen⁴⁾ behandelt.

Letzterer verfolgt die Oxydation in Systemen mit grossem Ueberschuss an J_2 bzw. Br_2 und den Einfluss der Acidität bei der Oxydation der unterphosphorigen Säure, den er als Säurekatalyse auffasst. Er kommt zum Ergebnis, dass die Verbindungen, welche Säuren sind, im neutralen Zustand mit Jod reagieren, während sich das einwertige Anion nicht mit merkbarer Geschwindigkeit mit Jod umsetzt. Er versuchte diese Tatsachen vom Standpunkte der Säure-Basenkatalyse aus zu erklären.

Wenn man die Oxydation in analoger Weise wie bei der Oxalsäure ansetzt, das heisst äquivalente Mengen mischt, so verläuft die Oxydation sowohl des Hypophosphits wie des Phosphits mit dem Jod zu langsam für eine bequeme Beobachtung. Daher wurden die Versuche jeweils mit dem 20-fachen Ueberschuss an Phosphit respektive Hypophosphit ausgeführt.

- | | |
|--|----------------------------------|
| 1) B. <u>35</u> , 3691 (1902) | 3) Soc. <u>117</u> , 1322 (1920) |
| 2) Soc. <u>91</u> , 1641 (1907) | " <u>119</u> , 1266 (1921) |
| 4) Z. anorg. Ch. <u>23c</u> , 385 (1937) | " <u>121</u> , 1624 (1922) |
| | " <u>123</u> , 629 (1923) |
| | " <u>123</u> , 2241 (1923) |

Die Bedingungen für die Oxydation der unterphosphorigen Säure, welche in Fig. 15 graphisch dargestellt ist, waren folgende:

Gesamtvolumen	200 cm ³	
NaH ₂ PO ₂	20 "	1 n
J ₂	20 "	n/10
HCl	20 "	1 n
KJ	20 "	1 n
Temperatur	20°	

Die Oxydation der phosphorigen Säure (Fig. 16) wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Gesamtvolumen	200 cm ³	
Na ₂ HPO ₃	20 "	1 n
J ₂	20 "	n/10
NaHCO ₃	0,5 g	
KJ	20 cm ³	1 n
Temperatur	10°	

Bei einem so grossen Ueberschuss an Phosphit bzw. Hypophosphit könnte man annehmen, dass eine Anlagerung des Jods an ein Phosphormolekül erfolgt, während der zeitbestimmende Vorgang die Zersetzung dieses Additionsproduktes unter Oxydation des Phosphits zum Phosphat darstellt. Dieser Vorgang würde, sofern das zugesetzte Jod vorher praktisch quantitativ angelagert worden ist, nun gemäss einer monomolekularen Reaktion verlaufen. In Fig. 16 wurde mit Benützung der Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a - 8}{a - x} \quad (1)$$

folgende Werte der Konstanten erhalten:

Fig. 15

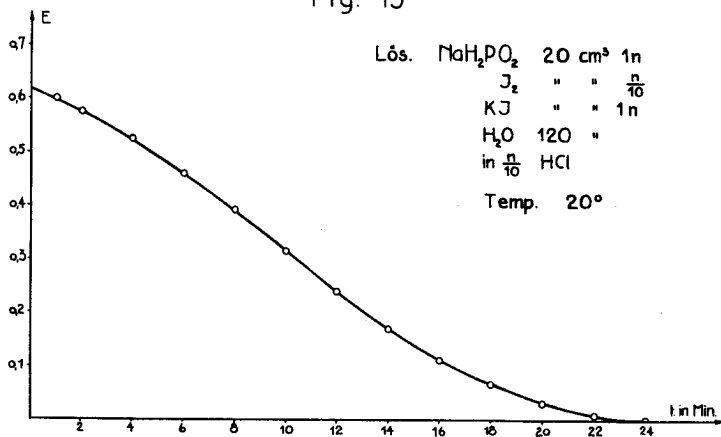
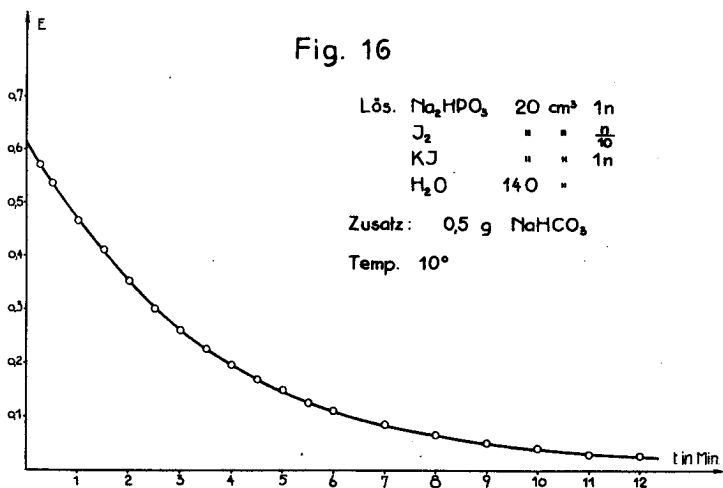


Fig. 16



Nach	1,5 Min.	K =	0,109
"	4 "	" =	0,122
"	6 "	" =	0,122
"	7 "	" =	0,122
"	10,5 "	" =	0,121

Die gute Konstanz der K-Werte spricht für den monomolekularen Charakter des zeitbestimmenden Oxydationsvorganges.

Wenn man annimmt, dass die Oxydation auch bei einer äquivalenten Mischung monomolekular verläuft, so würde sich aus der Gleichung (1) die Zeit bis zur Oxydation von 0,05 n $P(OH)_3$ bis zu 99% wie folgt berechnen:

$$t = \frac{1}{K} \log 100 = 16,2 \text{ Min.}$$

während die Reaktion in Wirklichkeit sehr viel länger dauert, woraus folgt, dass das angenommene Additionsprodukt offenbar sich keineswegs quantitativ bildet.

Ist dagegen die Bildung des Additionsproduktes zeitbestimmend, so würde der Geschwindigkeitsansatz lauten:

$$\frac{dx}{dt} = K (a - x)^2 \quad \text{daraus folgt dann:}$$

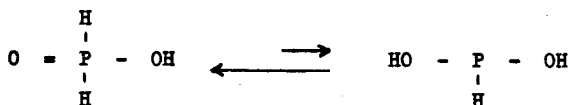
$$\frac{1}{(a - x)} - \frac{1}{a} = K \cdot t \quad \text{und}$$

$$\frac{x}{a(a - x)} \cdot \frac{1}{t} = K \quad \text{oder} \quad t = \frac{x}{a(a - x)} \cdot \frac{1}{K}$$

Benützt man zu Orientierungszwecken den oben erhaltenen Wert für die Konstante K (also Annahme einer gleichen Aktivierungsenergie wie bei der monomolekularen Reaktion) so würde sich aus Gleichung $t = \frac{x}{a(a - x)} \cdot \frac{1}{K}$ für das Abfallen der Reaktion auf 1/100 der Anfangsextinktion eine Reaktionsdauer von 1143 Min. ergeben. In der Tat brauchte das Lösungsgemisch (sowohl für das Phosphit wie das Hypophosphit) etwa einen Tag für die vollständige Entfärbung.

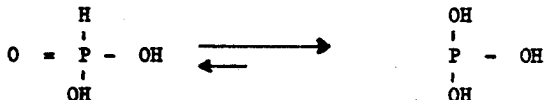
Da Nylen die Oxydation der beiden Säuren mit einem grossen Ueberschuss an Jod untersuchte, wobei es ihm nicht gelang, eine Konstante für die Geschwindigkeit der Reaktionen aufzustellen, ist ein Vergleich mit meinen Versuchen, bei denen die Phosphorverbindungen im Ueberschuss waren, nicht möglich.

Bei der unterphosphorigen Säure überwiegt wegen des schwach polaren Charakters die kordinativ gesättigte Form.



Es sind hier die kovalenten H, die am besten auf freies J₂ reagieren.

Bei der phosphorigen Säure überwiegt die polare Form, wobei eine Koordinationsstelle am Phosphor frei bleibt.



Es ist daher eine leichte Reaktion mit HOJ \rightleftharpoons H(J=O) zu erwarten. Das O geht glatt an den Phosphor über.

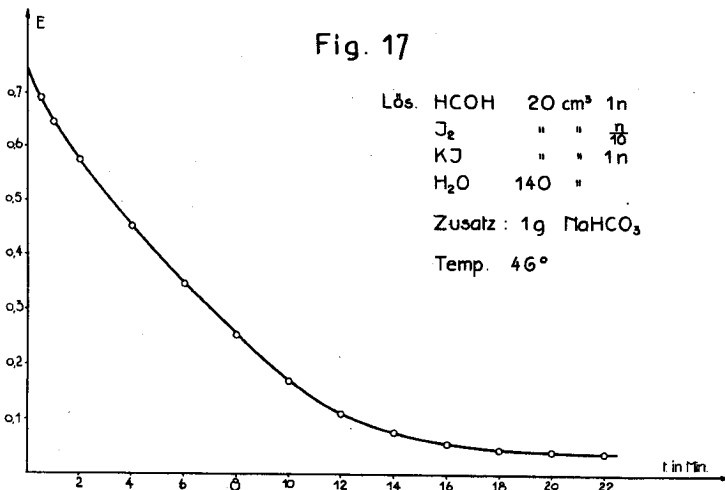
Aus diesen Gründen ist verständlich, dass die erste Reaktion besser in saurer Lösung und die zweite besser in alkalischer Lösung vonstatten geht. Ferner ist einleuchtend, dass die Oxydation der unterphosphorigen Säure langsamer erfolgt als diejenige der phosphorigen Säure.

Die Oxydation von Formaldehyd:

G. Romjion¹⁾ gibt bei der analytischen Bestimmung zu der Aldehydlösung einen Ueberschuss an Jodlösung, fügt dann so viel Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit hellgelb erscheint, übersättigt nach 10 Min. mit Salzsäure bis zur starken Braunfärbung und bestimmt den ausgeschiedenen Rest von Jod. Es wurden daher für die folgenden kinetischen Versuche ähnliche Bedingungen gewählt.

Der Ansatz der Agentien ist aus Fig. 17 ersichtlich. Es wurde bei einer Temperatur von 46°C gearbeitet.

Mit Hilfe der Punkte 1 - 5 wurde geprüft, ob ein monomolekularer Reaktionsverlauf vorliegt. Es wurde aber kein konstanter Wert für die Reaktionskonstante K erhalten. K zeigte einen Gang von 0,04 bis 0,07. Aus dem Verlauf von Kurve 17 scheint hervorzugehen, dass die Reaktion keine Induktionsperiode besitzt.



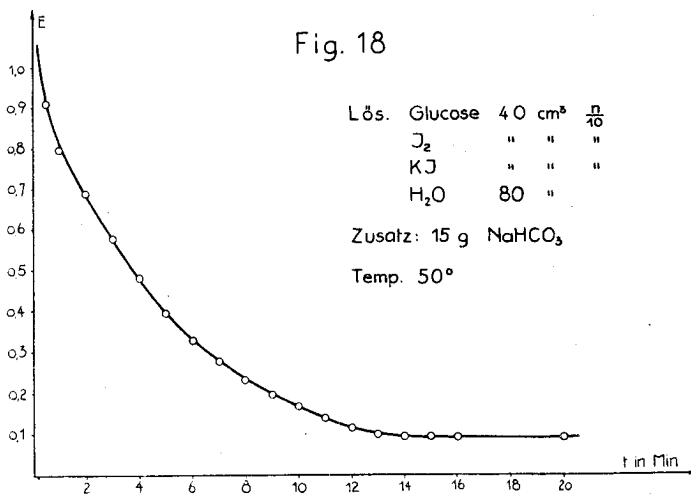
1) Z. anal.Ch. 36, 18 (1887)

Die Oxydation von Glucose:

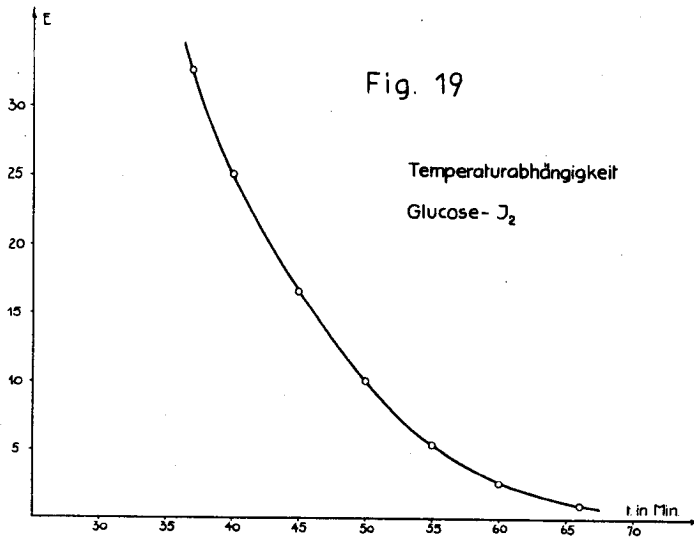
G. Romjin¹⁾ hat gezeigt, dass sich die jodometrische Bestimmung der Glucose ganz analog wie bei Formaldehyd ausführen lässt. Ich habe daher meine kinetischen Versuche ebenfalls in bikarbonathaltiger Lösung ausgeführt unter Zusatz von verschiedenen Mengen Kaliumjodid. Fig. 18 zeigt den Reaktionsverlauf, der demjenigen beim Formaldehyd sehr ähnlich ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist sehr gross und geht aus Fig. 19 hervor. Bei 40°C ist die Reaktionszeit etwa 10 mal grösser als bei 60°C.

Ueber die Abhängigkeit der Reaktionszeit vom Kaliumjodidzusatz konnte folgendes festgestellt werden: Bei steigenden Zusätzen von Kaliumjodid wird die Reaktionszeit grösser und ist z.B. bei einem Zusatz von 15 g KJ (Gesamtlösung 200 cm³) etwa 42 Min., also 4 mal so gross wie ohne Sonderzusatz von KJ.



1) Z.anal.Ch. 36, 349 (1887)

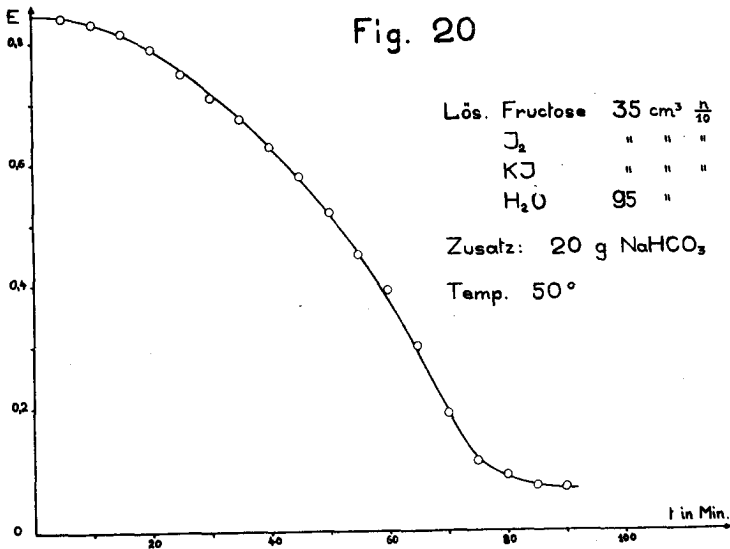


Die Oxydation von Fructose:

Zum Vergleich mit dem Verhalten der Glukose wurde nun auch bei der Fructose die Einwirkung von bikarbonatalkalischer Jodlösung untersucht. Fig. 20 zeigt den Verlauf der erhaltenen Kurve.

Im Gegensatz zur Glukose ist hier eine kurze Inkubationsperiode und eine ausgedehnte Induktionsperiode zu erkennen. Wie aus dem Reaktionsverlauf zu ersehen ist, verblieb nach dem Ablauf der Endphase noch eine schwache Gelbfärbung in der Lösung. Der Rückgang der Extinktion verlief bei der Fructose etwa 5 mal langsamer als bei der Glucose.

Unter analogen Versuchsbedingungen wurde Mannit von bikarbonathaltiger Jodlösung nicht merklich angegriffen.



Vergleich der Reaktionszeiten bis 1/2 und 1/10 Farbstärke.

No.	Stoffe	Konz.	Temp.	Zeit in Min.	Zeit in Min	$\eta = \frac{t_{1/10}}{t_{1/2}}$
				bis 1/2 Farbstärke	bis 1/10 Farbstärke	
1	unterphosph. Säure	n/10	20°	10	18	1,80
2	phosphorige Säure	n/10	10°	2,5	8,5	3,40
3	Formaldehyd	n/10	30°	6,5	15	2,31
4	Glucose	n/50	50°	5	13	2,60
5	Fructose	n/60	50°	60	80	1,33

Bei No. 1 erfolgte die Oxydation mit KJ_3 in saurer Lösung. Bei allen übrigen Stoffen in bikarbonatalkalischer Lösung, wobei offenbar Hypojodit die Oxydationssubstanz darstellt.

Wie zu erwarten war, verlief die Oxydation von Phosphit mit Hypojodit wesentlich schneller als die Oxydation der unterphosphorigen Säure mit freiem Jod.

Formaldehyd und Glucose zeigen ähnliche Oxydationsgeschwindigkeiten, im Gegensatz zu Fructose, welche mit dem Hypojodit etwa 10 mal langsamer reagiert.

III. Oxydationen mit Luftsauerstoff

1. Die Oxydation von Leuko-Indigodisulfosäure.

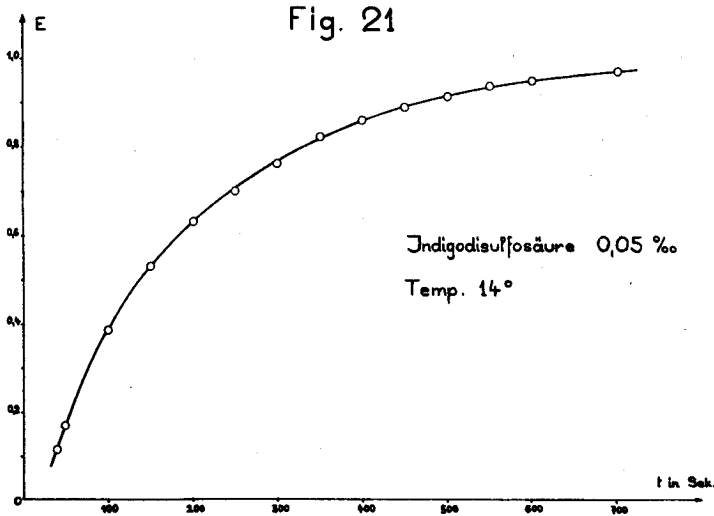
In diesen Versuchen wurde der Verlauf der Oxydation von Leuko-Indigodisulfosäure zu Indigodisulfosäure mit Luft ermittelt. 175 cm³ einer 0,05 % starken Lösung von Indigodisulfosäure wurden jeweils mit Natriumhydrosulfit reduziert und die entstandene Leukoverbindung wieder zum ursprünglichen Farbstoff oxydiert. Da die Oxydation mit Atmosphärenluft zu schnell vor sich ging, um mit den vorhandenen Mitteln genau verfolgt werden zu können, wurde mit Bombenstickstoff gespült, der 0,6 % Sauerstoff enthielt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 20 Liter in der Stunde.

Das Hydrosulfit musste in einem geringen Ueberschuss zugesetzt werden, da sonst, bis die erste Ablesung gemacht werden konnte, die Oxydation schon fast beendet war und nur noch das Schlusstück der Kurve aufgenommen werden konnte. Dennoch war es sehr schwierig, den Anfang der Kurve registrieren zu können, da sich jeweils das Hydrosulfit am Anfang störend bemerkbar machte.

Ein Zusatz von 25 cm³ Essigsäure erwies sich als notwendig, weil sich sonst starke Schlieren bildeten, die eine Einstellung des Nullinstrumentes verunmöglichten.

Der Verlauf der Oxydation ist aus Fig.21 ersichtlich.

Auf die Feststellung des Beginns der Reaktion (Beginn der eben sichtbaren Blaufärbung, die erst eintritt, wenn zuvor das Hydrosulfit vollständig oxydiert worden ist) wurde besondere Sorgfalt verwendet. Es bedurfte einiger Uebung, um diesen Punkt genau feststellen zu können.



Wie man sieht, konnte eine sehr schön kontinuierliche Kurve beobachtet werden. Mit Hilfe der herausgegriffenen Punkte 1 - 4 wurde der Reaktionstyp der Kurve untersucht.

Es war anzunehmen, dass der Luftgehalt der Lösung während der Reaktion praktisch konstant bleibt, so dass die Oxydationsgeschwindigkeit der jeweils vorhandenen Konzentration der Küpe proportional ist. Die Oxydation würde in diesem Fall monomolekular gemäss der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)$$

verlaufen, wobei x den Momentanwert der Extinktion und a seinen Endwert darstellt. $(a-x)$ ist somit ein Mass für die vorhandene Küpe.

Durch Probieren konnte leicht der für die 4 Punkte gut passende Endwert der Extinktion $E = 1,08$ gefunden werden, während die Kurve nur bis ca. 0,98 beobachtet worden war. Mit den herausgegriffenen 4 Punkten aus der Kurve wurde ein konstanter Wert für K erhalten, wie die folgende Tabelle zeigt:

	E	t Sek.	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
P_1	0,275	68	$1,687 \cdot 10^{-3}$
P_2	0,555	168	$1,672 \cdot 10^{-3}$
P_3	0,765	300	$1,585 \cdot 10^{-3}$
P_4	0,905	480	$1,672 \cdot 10^{-3}$

Es besteht hier eine sehr grosse Reaktionsgeschwindigkeit im Hinblick auf das Redoxpotential des Indigos von + 0,23 V.

Bei der Oxydation der Indigoküpe durch den Luftsauerstoff ist die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd als Zwischenprodukt sehr wahrscheinlich.

2. Die Oxydation zu Methylenblau.

Es wurde hier mit $m/10000$ Lösungen gearbeitet. Wie in der vorhergehenden Versuchsreihe erfolgte die Reduktion zum Leukokörper mit Natriumhydrosulfit. Auch hier störte beim Beginn der Oxydation das Hydrosulfit, das in geringem Ueber-

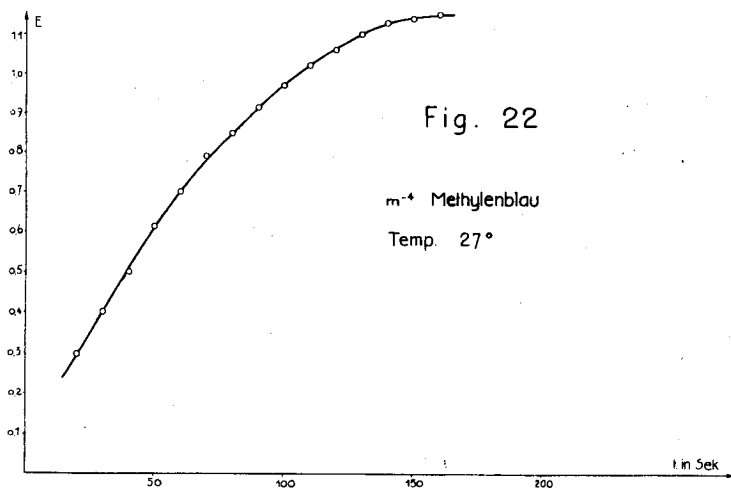
schuss angewendet werden musste. Der erste Teil der Kurve konnte nur schlecht registriert werden.

Die Oxydation zum Methylenblau wurde mit Luft vorgenommen. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 10 Liter pro Stunde.

Wie aus Fig. 22 hervorgeht, verläuft hier die Oxydation noch schneller als beim Indigo. Auch diese Oxydation verläuft angenähert nach einer monomolekularen Reaktion, was darauf hindeutet, dass die Sauerstoffkonzentration in der Lösung, welche in diesem Fall durch einen konstanten Luftstrom aufrecht erhalten wurde, während der Reaktion praktisch konstant bleibt und die Geschwindigkeit proportional der herrschenden Küpenkonzentration verläuft.

Auch beim Methylenblau besteht also eine bemerkenswert hohe Geschwindigkeit der Oxydation im Hinblick auf das Redoxpotential des Methylenblaus von + 0,43 V.

Es ist auch hier Wasserstoffsuperoxyd als Zwischenprodukt der Luftoxydation zu erwarten.



3. Die Oxydation von Eisen(II)sulfat.

Es wurde nun versucht, Ferrosulfat in schwefelsaurer Lösung zum Ferrisulfat zu oxydieren.

300 cm³ einer m/100 Lösung von Ferrosulfat in normaler Schwefelsäure wurden in eine Waschflasche gegeben, nachdem die Lösung mit Permanganat titriert worden war. Mit einem Wasserstrahlgebläse wurde Atmosphärenluft durch die Lösung geleitet. Die Luft passierte zuerst eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, dann einen Turm mit Watte und fester Kalilauge und eine Waschflasche mit dest. Wasser. Das letztere wurde vorgelegt, damit sich die durch die Schwefelsäure getrocknete Luft nicht im Reaktionsgefäß mit Wasser sättigen konnte. Dies würde zu einer Konzentrationsänderung der Reaktionslösung führen.

Die Menge der durchgeblasenen Luft wurde mit einer Gasuhr gemessen. Sie betrug 180 Liter pro Stunde.

Alle zwei Stunden wurden der Reaktionslösung 5 cm³ entnommen und mit Permanganat titriert. Erst nach 24 Stunden war 1% des Ferrosulfates oxydiert. Das Luftpotential reichte demnach nicht aus, um das Ferroion zum Ferrion zu oxydieren.

Der Versuch wurde noch in 4-n. Schwefelsäure ausgeführt. Auch hier gelang praktisch keine Oxydation.

4. Die Oxydation von Uran(IV).

Die Versuche wurden mit m/10 Uranylchloridlösungen in 1-n. H₂SO₄ ausgeführt. Bei der Oxydation treten folgende Farbstufen auf:

Uran(IV)	-----	Uran(VI)
dunkelgrün		hellgelbgrün

Nach 400 Minuten Reaktionszeit war die Lösung etwas heller und die Extinktion wenig kleiner als zu Beginn des Versuches, was darauf schliessen lässt, dass ein kleiner Teil zu Uran(VI) oxydiert worden war.

5. Die Oxydation von Vanadin(II)salz.

Bei der Oxydation von Vanadin(II)salzen zu Vanadin(V) treten folgende Farbstufen auf:

V(II)	-----	V(III)	-----	V(IV)	-----	V(V)
violett-blau		grün		blau		orange

Diese Versuche wurden mit einem Gelbfilter (Monochromat B Zeiss) ausgeführt. Verwendet wurde m/10 Ammoniumvanadat, welches mit einem Cadmiumreduktor (10 cm hohe Schicht Cadmiumgries in einem Reagensglas mit Hahn) zum V(II) reduziert wurde.

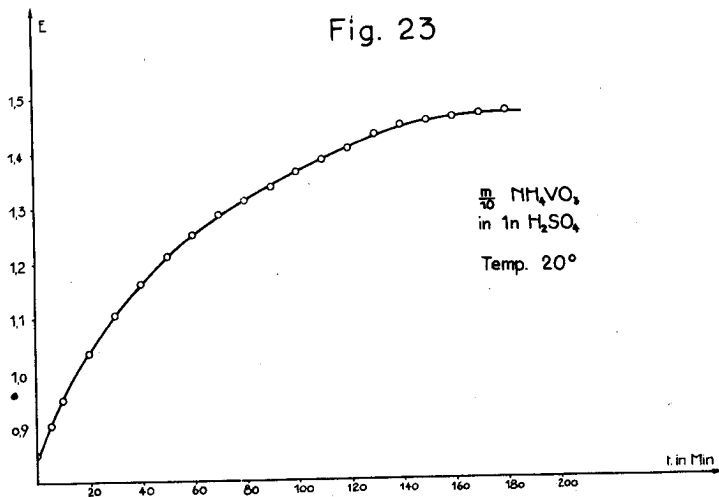
Durch die Titration der reduzierten Lösung mit Permanganat konnte festgestellt werden, dass das Vanadat quantitativ reduziert war. Eine teilweise Oxydation der Lösung beim Einbringen in das Reaktionsgefäss liess sich nicht vermeiden.

Da der Gehalt der Lösungen an Vanadin genau bekannt war, konnte durch Titration mit Permanganat die Oxydationsstufe bestimmt und so die kolorimetrisch aufgenommene Reaktionskurve (Fig.23) geeicht werden.

Ergebnisse der Titrations:

Nach	0	Min.	waren	vorhanden	2,8 Teile	V(II)	1 Teil	V(III)
"	88	"	"	"	16	"	V(III)	1 " V(IV)
"	180	"	"	"	2,4	"	V(III)	1 " V(IV)
"	720	"	"	"	alles in der V(IV)-Stufe.			

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass das Vanadin(II) mit Luft ziemlich schnell zu Vanadin(III) oxydiert wird. Die Oxydation der 3-wertigen Stufe verläuft sehr langsam und bleibt beim V(IV) stehen.



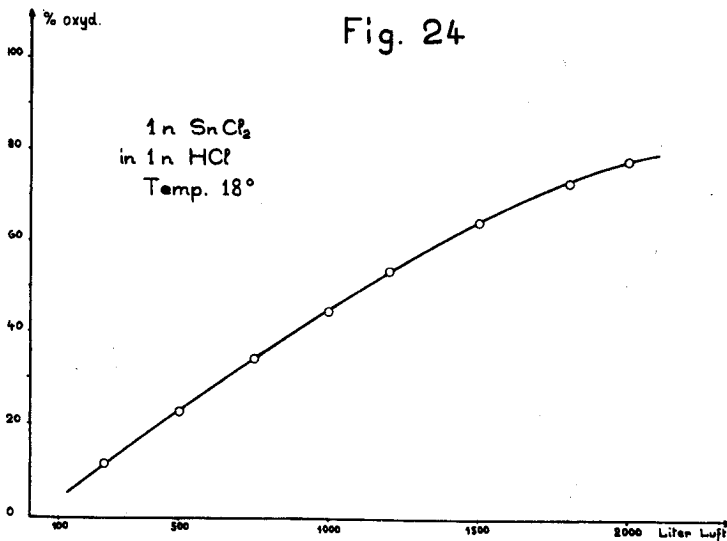
6. Die Oxydation von SnCl_2 .

In der gleichen Apparatur, wie sie bei der Oxydation des Eisens beschrieben ist, wurde 1-n. SnCl_2 in 1-n. HCl mit Luft oxydiert. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 80 Liter pro Stunde.

Die in Fig. 24 dargestellte Kurve zeigt den Verlauf der Reaktion.

Nach 14 Stunden war die Hälfte, und nach 24 Stunden $3/4$ des SnCl_2 oxydiert.

Die Oxydation des Zinn(II)chlorids verläuft also mit Rücksicht auf das sehr unedle Potential $\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{+++}$ $E_H = 0,1 \text{ V}$ nicht sehr schnell im Vergleich zu der Oxydation der Küpenfarbstoffe.



In der folgenden Tabelle sind die Reaktionszeiten der Luftoxydationen, die bis zur hälftigen Oxydation führen, zusammengestellt.

Stoff	Temp.	Hälftige Oxydation	Art Spülgas	Menge Spülgas	Redox-potential
Indigodisulfos.	14°	135 Sek.	N ₂ mit 0,6% O ₂	20 l/St.	+0,23 V p _H =1
Methylenblau	27°	46 "	Luft	10 l/St.	+0,43 V p _H = 1
Eisen	20°	nach 20 St. 1% oxyd.	"	80 l/St.	Fe ⁺⁺ /Fe ⁺⁺⁺ = + 0,75 V
Uran	20°	nach 400 Min. 3 % oxyd.	"	80 l/St.	U ⁺⁺⁺ /UO ₂ ⁺⁺ = + 0,43 V
Vanadin	20°	40 Min.	"	10 l/St.	V ⁺⁺ /V ⁺⁺⁺ = - 0,2 V
Zinn	20°	14 St.	"	80 l/St.	Sn ⁺⁺ /Sn ⁺⁺⁺ = - 0,10 V

Zusammenfassung

1. Es wurde eine kolorimetrische Versuchsanordnung entwickelt, mit welcher Reaktionsvorgänge mit Farbänderung in verdünnten Lösungen messend verfolgt werden konnte. Die Änderung der Extinktion wurde hierbei photoelektrisch, unter Verwendung geeigneter Farbfilter, gemessen. Eine Vergleichsküvette mit Präzisionsblende diente zur Kompensation.

Zur Ausführung der Messungen wurden solche Gemische verwendet, die sich bis zum Ablauf der Reaktion völlig entfärbten.

2. Die Oxydation der Oxalsäure mit Permanganat wurde eingehend untersucht in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Acidität, Temperatur, dem Phosphat- und Mangan(II)-ion-Gehalt. Der monomolekulare Verlauf der Endphase wurde hierbei bestätigt.

3. In analoger Weise wie mit Oxalsäure, wurde die Oxydation von Ameisensäure, von Gemischen aus Ameisensäure und Oxalsäure, ferner von Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure untersucht.

Ameisensäure und Bernsteinsäure, die keine ausgesprochenen Komplexe mit $Mn(III)$ bilden, wurden weitaus am langsamsten oxydiert.

Bei der Oxydation eines Gemisches aus Ameisensäure und Oxalsäure wurde eine ausgesprochene katalytische Beschleunigung der Oxydation der Ameisensäure durch die Zwischenprodukte der Oxalsäureoxydation beobachtet.

4. Es wurde die Oxydation von unterphosphoriger und phosphoriger Säure mit Jod untersucht und eine Erklärung für

die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom p_H -Wert gegeben.

In analoger Weise wurde die Oxydation von Formaldehyd, Glukose und Fructose untersucht.

5. Die Oxydation der Küpen von Indigodisulfosäure und von Methylenblau mit Luftsauerstoff von konstanter Konzentration wurde gemessen und die Reaktionsordnung geprüft. Die Küpe mit dem unedleren Redoxpotential (Indigo) wurde merklich schneller oxydiert.

6. In analoger Weise wurde die Oxydation von Fe^{++} , U^{++++} , V^{++} und Sn^{++} mit konstant gehaltener Konzentration des Luftsauerstoffes untersucht. Bei den ersten drei der genannten Ionen wurden Oxydationsgeschwindigkeiten in der Reihenfolge ihrer Redoxpotentiale gefunden, während Sn^{++} im Vergleich zu seinem unedlen Redoxpotential eine auffallend langsame Oxydationsgeschwindigkeit zeigte.

7. An Hand eines Vergleiches der Halb- und Zehntelwerte der Extinktion mit dem Anfangswert, konnten typische praktische Vergleichsmerkmale für den Oxydationsverlauf der untersuchten Kurven gegeben werden.

Lebenslauf

Ich wurde am 28. Mai 1920 in Zofingen geboren. Dasselbst besuchte ich die Gemeindeschule und anschließend 4 Jahre die Bezirksschule. Im Frühling 1936 trat ich in die Oberrealabteilung der Kantonsschule in Aarau ein, wo ich im Herbst 1939 das Maturitätszeugnis erhielt.

Anschließend begann ich mein Chemiestudium, das von viel Militärdienst unterbrochen wurde, an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und erwarb im Herbst 1946 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Seither arbeitete ich als Assistent von Herrn Professor Dr. W. D. Treadwell im analytisch-chemischen Institut der E. T. H., wo ich auch diese Promotionsarbeit ausführte.

Zürich, Januar 1949